

行政院國家科學委員會

八十八年度石油暨石化產業科技學術合作研究計畫

裂解異丁烷以同時增產異丁烯與丙烯之  
製程研究

中華民國 89 年 1 月

# 裂解異丁烷以同時增產異丁烯與丙烯之 製程研究

## 期末報告

計畫編號：NSC 88-CPC-E-032-017

執行期間：88 年 4 月 1 日至 88 年 12 月 31 日

計畫主持人：陳錫仁

共同主持人：韓光榮

## 中文摘要

以異丁烯為原料與甲醇反應生成的甲基第三丁基醚 (MTBE)，為目前汽油中所摻配的重要含氧油料。隨著環保意識抬頭與汽油的無鉛化促使 MTBE 辛烷值提昇劑需求量大增，連帶使異丁烯的需要量增加。另一方面，隨石化工業的發展丙烯的需求量與日俱增，這種需求僅次於乙烯的石化基本原料，由於過去丙烯的產製可說是伴隨乙烯的聯產物，所以丙烯產量不高，因此增產丙烯有其必要性。異丁烷因其分子結構關係，在碳氫油料中最能兼顧到異丁烯與丙烯的聯產；熱裂技術是目前石化工業產製烯烴的主要方法。異丁烷是具有相當吸引力的裂解進料因為除異丁烯外，異丁烷裂解尚可得到丙烯。本計畫提出以異丁烷為裂解進料，便是以同時增產異丁烯與丙烯為目的，針對裂解爐反應器提出數學模式以驗證增產異丁烯與丙烯之學理可行性，模式中考慮異丁烷裂解主要反應的動力學、管式反應器內各裂解氣成份之質量結算、反應器內的能量結算、以及反應器熱傳遞現象(包括裂解爐的輻射與爐管的熱傳導、熱對流)，模式中亦考慮機械能均衡以求模式之完整性。透過此數學模式的建立，配合數值分析與模擬，以期對異丁烷裂解後產物的分佈有合理的預測。此外，藉此模式亦探討最適產率之操作變數。

**關鍵字：**熱裂；裂解爐；丙烯；異丁烷；異丁烯；甲基第三丁基醚

## ABSTRACT

Isobutene and methanol react to form methyl tert-butyl ether (MTBE). It is an important oxygenated gasoline with high octane number. At present the market requirements of MTBE are skyrocketing as a result of environmental consciousness and lead phase out. Due to the rapidly growing demand for propylene, there may be a need for producing more propylene in the petrochemical industry. Isobutane is an attractive feedstock for cracking because isobutene is also produced in addition to propylene. The pyrolysis technique is a prime method for production of olefins in the petrochemical industry today. The molecular structure of isobutane tends to produce high yield of isobutene and propylene among most of hydrocarbon feedstocks. This project deals with a mathematical model of the cracking reactor in an attempt to substantiate the feasibility of simultaneously enhancing throughput of isobutene and propylene. In the model, isobutane reaction kinetics, material/energy balance of cracked gases, heat transfer mechanisms such as radiation in the cracking furnace, heat conduction and convection of tube, pressure drop across the tubular reactor are all considered. The model leads to a set of nonlinear ordinary differential equations, including thirteen cracked-gas mass balances plus overall energy and pressure drop differential equations. By means of the model, we are able to solve and predict product distribution in the exit coil numerically. In addition, we can take advantage of this model by selecting proper operating parameters and thus obtain optimal product yields.

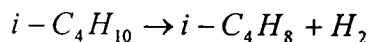
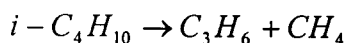
**Keywords:** pyrolysis; cracker; isobutane; propylene; isobutene; MTBE

# 目 錄

中文摘要 .....	i
英文摘要 .....	ii
目 錄 .....	iii
第一章 緒論 .....	1
第二章 研究方法 .....	3
第三章 裂解理論 .....	6
3.1 裂解過程伴隨之化學變化.....	6
3.2 影響裂解產物分佈之因素.....	7
第四章 異丁烷裂解爐之數學模式.....	10
4.1 模式建立.....	10
4.2 結果與討論 .....	16
第五章 異丁烷裂解產率模式之建立.....	33
5.1 產率模式 .....	33
5.2 單變數產率的最適模式 .....	36
5.3 多變數產率的模式.....	37
第六章 結論與建議 .....	49
誌謝 .....	52
參考文獻 .....	53
附錄一 .....	55
附錄二 .....	64

## 第一章 緒論

目前石化工業製造烯烴主要以熱裂 (pyrolysis) 方式獲得，所謂熱裂解是指油料蒸汽裂解，係將碳氫化合物進料加入適當比例的稀釋蒸汽 (dilution steam) 給予強烈加熱，利用其高溫不穩定、易分解、斷鏈的原理，而分裂成多種產品的製程。由於裂解後的產品以乙烯、丙烯等輕質烯烴為大宗，另外尚有甲烷氣、氫氣、芳香烴、裂解汽油等。因此，熱裂解工場也稱烯烴工場。異丁烷因其分子結構關係，在碳氫油料中最能兼顧到丙烯與異丁烯的聯產。異丁烷是具有相當吸引力的裂解進料，異丁烷裂解主產物丙烯、異丁烯是由兩個平行的初級分解反應，即去甲烷反應(demethanization reaction)與脫氫反應(dehydrogenation reaction) 所生成：



以異丁烯為原料與甲醇反應生成的甲基第三丁基醚 (MTBE)，為目前汽油中所摻配的重要含氧油料。隨著環保意識抬頭與汽油的無鉛化促使 MTBE 辛烷值提昇劑需求量大增，連帶使異丁烯的需要量增加。另一方面，隨石化工業的發展丙烯的需求量與日俱增，這種需求僅次於乙烯的石化基本原料，由於過去丙烯的產製可說是伴隨乙烯的聯產物，所以丙烯產量不高，因此增產丙烯有其必要性。異丁烷因其分子結構關係，在碳氫油料中最能兼顧到異丁烯與丙烯的聯產。隨石化工業的發展丙烯的需求量與日俱增，這種僅次於乙烯的石化基本原料，主要用途在於製造聚丙烯 (polypropylene)、丙烯晴 (acrylonitrile)、環氧丙烷 (propylene oxide)、異丙醇 (isopropanol)、異丙苯 (cumene)、氯丙烯 (allyl chloride) 等一系列的

石化中間原料。由於過去丙烯的產製是伴隨乙烯的聯產物，裂解進料並非針對丙烯生產而來，所以丙烯產率不高，因此獨立於乙烯以生產丙烯為主的製程可能有其必要性。

此計畫提出以異丁烷為裂解進料，便是以同時增產異丁烯與丙烯為目的，針對裂解爐反應器提出數學模式以驗證增產異丁烯與丙烯之學理可行性，模式中考慮異丁烷裂解主要反應的動力學、管式反應器內各裂解氣成份之質量結算、反應器內的能量結算、以及反應器熱傳遞現象（包括裂解爐的輻射與爐管的熱傳導、熱對流），模式中亦考慮機械能均衡以求模式之完整性。透過此數學模式的建立，配合數值分析與模擬，以期對異丁烷裂解後產物的分佈有合理的預測。此外，藉此模式亦探討最適產率之操作變數。

## 第二章 研究方法

1990 年美國公佈空氣清淨法案(Clean Air Act Amendments, CAAA)，規範新配方汽油中必須添加含氧油料(oxygenated gasoline)、降低雷氏蒸氣壓(Reid vapor pressure)及降低苯含量等。自此含氧油料的增產與供需平衡即成為全世界煉油/石化業的重要課題；含氧油料主要為甲基第三丁基醚(MTBE)、第三戊基甲基醚(TAME)、乙基第三丁基醚(ETBE)等。以異丁烯為原料與甲醇反應生成 MTBE，為目前汽油中所摻配的最重要含氧油料；隨著環保意識抬頭與汽油的無鉛化促使 MTBE 辛烷值提昇劑需求量大增，MTBE 摻入汽油中除可提高辛烷值外，更可提高汽油中氧的濃度，使燃燒更為完全。欲增產 MTBE 則必須增加其原料異丁烯的來源，一般而言，欲增產原料異丁烯，可藉異丁烷脫氫、第三丁醇脫水、正丁烷異構化成異丁烷再脫氫、正丁烯異構化或改變「觸媒裂解」(FCC)操作模式以增加烯烴產量。其中異丁烷脫氫與烷類異構化已有商業化製程，係目前增產異丁烯的主要方法之一，唯其生產成本較高；另外由正丁烯異構化成異丁烯亦是途徑之一，可充份利用原 MTBE 工場未反應的正丁烯轉化成高價的異丁烯，亦是極有潛力的新製程(楊鴻銘等, 1994)。美國 Bio Clean Fuel Inc. 發展出僅以丁烷為進料同時生產 MTBE 及 ETBE，此法係將穀物發酵成乙醇並將丁烷轉成異丁烷，然後脫氫得異丁烯；製程中利用捕集發酵的  $\text{CO}_2$  廢氣並與來自脫氫步驟的  $\text{H}_2$  合併產製甲醇，然後再以傳統方式生產 MTBE 與 ETBE。

此計畫提出以異丁烷為裂解進料，係以同時增加異丁烯與丙烯之產能為目的，研究中針對裂解核心部份，即裂解爐提出數學模式，模式中考慮異丁烷裂解主要反應的動力學、管式反應器內各裂解氣



成份之質量結算、反應器內的能量結算、以及反應器熱傳遞現象(包括裂解爐的輻射與爐管的熱傳導、熱對流)；此外，模式中亦須考慮機械能均衡以求模式之完整性。透過此數學模式的建立，配合數值分析的模擬，以期對異丁烷裂解後其產物的分佈有合理的預測。至於異丁烷的進料來源可考慮由丁烷轉成異丁烷、或由煤裂製程之四碳烯烴(FCC/C4)的 raffinate 取得。

烯烴工場生產烯烴的原料，按密度可分成輕質與重質原料，乙烷、丙烷、丁烷、液化石油氣 (LPG) 視為輕質原料，輕油(naphtha)、製氣油(gas oil)、煤油、柴油等屬重質原料。由於裂解後產品分佈情況與進料成份有相當的差異性，至於採用何種原料，則需考慮國家天然資源與生產何種烯烴為主，目前國內裂解工場以輕油、製氣油為原料，進行乙烯、丙烯、丁二烯與芳香烴的聯產。烯烴裂解工場是個設備相當龐大複雜的工廠，其主要單元包括碳氫物料裂解、裂解流出物的驟冷、裂解氣體的壓縮與烯烴在低溫分餾系統之回收與提純四大單元，尤其是裂解爐(cracker)部份，可說是整個烯烴工場的核心，裂解物料從進入裂解爐反應到離開反應區被迅速驟冷，其反應時間相當短暫，可以說在瞬間就決定了產物的分佈，因此如何設計出高效能的裂解爐，使其能在如此短暫時間內吸收足夠熱量進行裂解反應，以及如何適當控制裂解爐的操作條件下，以得到最佳的產品分佈是當今烯烴工場重要課題。對於裂解工場的裂解爐部份，其設計與操作變數主要有：進料組成、輻射區爐管物料的滯留時間、裂解爐管出口溫度、及稀釋蒸汽與碳氫油料的重量比等。進料組成是影響烯烴產物分佈的重要因素之一，滯留時間對裂解爐的設計亦是一個非常重要的考慮因素，然而對操作者而言則不是一個主要因素。稀釋蒸汽與碳氫油料重量比的改變，目的並非用來改變滯留時

間，而是用來改變碳氫化合物在反應爐管內的分壓、延緩爐管結焦與提供蒸汽潛熱。此外，裂解溫度則是改變反應激烈度的重要因素。

本研究係針對裂解核心部份，即裂解爐提出數學模式以驗證同時增產異丁烯與丙烯的學理上可行性，模式中考慮異丁烷裂解主要反應的動力學、管式反應器內各裂解氣成份之質量結算、反應器內的能量結算、以及反應器熱傳遞現象(包括裂解爐的輻射與爐管的熱傳導、熱對流)；此外，模式中亦須考慮機械能均衡以求模式之完整性。透過此數學模式的建立，配合數值分析的模擬，以期對異丁烷裂解後其產物的分佈有合理的預測。

影響裂解爐出口產物分佈的操作變數雖多，但其中最重要的變數，仍是裂解爐出口溫度(COT)。其它影響主產物產率的變數尚有異丁烷質量流率、碳氫化合物裂解進料溫度、稀釋蒸汽與碳氫化合物裂解進料比 (S/H)、裂解爐出口壓力(COP)等。此研究擬考慮 COT、S/H 與 COP 三個操作變數,利用統計迴歸分析建立產率與系統操作變數的定量關係。

至於異丁烷的進料來源可考慮由丁烷轉成異丁烷、或由煤裂製程之四碳烯烴(FCC/C4)的 raffinate 取得。一般而言，輕油裂解工場含有八至十個裂解爐，其中一個裂解爐為迴流的乙烷使用，一個裂解爐進行除焦工作，因此進行異丁烷裂解時可保留一個裂解爐或採共裂(co-cracking)方式。

## 第三章 裂解理論

### 3.1 裂解過程伴隨之化學反應

任何的碳氫化合物在其受熱之後，當溫度到達某一程度時，其分子結構便會開始裂解。然而此種裂解過程相當複雜，其複雜的程度隨裂解物料成份種類的增加而增加，亦隨碳氫化合物分子量或含碳數的增大而增加，另外也隨反應轉化率的提高而增加。烴類在高溫條件下(600-850°C) (Froment, 1992)進行裂解，不僅原料本身發生多種反應，而生成的生成物也能繼續反應，其中既有平行反應又有串連反應，包括脫氫、斷鍊、脫烷基、聚合、結焦等反應過程，彼此交叉進行，因此烴類裂解過程的化學反應是相當錯綜複雜的。對此複雜的化學反應過程可簡化成兩個反應階段，反應的第一個階段稱為初級反應 (primary reaction)，反應的第二階段稱為二級反應 (secondary reaction)。所謂初級反應是指碳氫化合物以自由基連鎖反應分解成甲烷、氫氣與目的產物如乙烯、丙烯等低級烯烴為主的反應；而二級反應則指消耗目的產物，使其繼續反應轉化為炔烴、二烯烴、芳烴甚至結焦的反應。當初級反應的生成物濃度達到某一定量時即進行二級反應，二級反應主要包括下列幾種反應：(1)初級反應所生成的烯烴進一步裂解。(2)烯烴類進行加氫 (hydrogenation)及脫氫(dehydrogenation)反應，生成石臘烴(paraffins)、雙烯烴(diolefins)及炔烴 (acetylenes)。(3)二烯烴聚合反應生成芳香烴。(4)由反應生成的香烴或來自原料的芳香烴進行脫氫縮合成多環芳烴。(5)各烴類在高溫條件下，若停留時間足夠長，都是不穩定的，有完全分解為碳和氫的趨勢。由此可知，初級反應是生成目的產物的主反應，而二級反應的發生不僅造成主產物的損耗，而且浪費原料又會生成焦炭，導致設備或爐管阻塞影響正常生產，是不希望發生的副反應。因此，

如何力促初級反應的進行並抑制二級反應的發生，是提高目的產物產率的不二法門。

### 3.2 影響裂解產物分佈之因素

裂解過程是十分複雜的化學反應過程，而影響產品分佈的因素很多，其中主要有原料組成、裂解溫度、反應停留時間與碳氫化合物分壓。

#### (一) 原料組成：

不同組成的裂解原料，因其物性與化性不同，裂解後產品分佈的情況也不相同。適當的裂解原料主要有兩大要求：一是高產率的目的產物；二是要求原料在高溫條件下結焦生碳量盡可能少，以確保裂解爐運轉周期盡可能長。以輕油而言，一般以 PIONA 值對裂解原料進行評價，所謂 PIONA 是指裂解原料中烷烴族(paraffins)、異烷烴族(iso-paraffins)、烯烴族(olefins)、環烷烴族(naphthenes)與芳香族(aromatics)各自的質量百分率。由於烷烴最易裂解，其含量愈高則烯烴產率愈高，結焦量愈少；當芳烴含量愈高不但對烯烴產率提昇無助益，反而使結焦趨勢更甚。所以分析裂解原料的 PIONA 值，可評價原料的裂解反應。顯然高比例的烷烴、低含量的芳烴是理想的裂解原料。

#### (二) 裂解溫度：

裂解溫度影響反應原料的轉化率、烯烴的產率，然而本身卻受到裂解原料、反應停留時間、產品分佈要求、裂解技術等因素的限制。不同裂解原料有不同適當的裂解溫度。一般較輕原料，裂解溫度較高；較重的原料，裂解溫度較低。需要的目的產物不同，可以選擇

不同的裂解溫度予以調整。如果目的產物主要為乙烯，則裂解溫度可適當提高；如要兼顧丙烯的生產，裂解溫度可適當降低。由於初級反應是吸熱反應，因此高裂解溫度有利於初級反應的進行，但高溫亦同時提高二級反應的絕對反應速度，由於二級反應為串連副反應，所以應採用較短停留時間，使初級反應生成的烯烴來不及進行二級反應，便經驟冷程序終止裂解反應，以獲取高產率烯烴。

### (三) 反應停留時間：

反應時間的長短直接影響初級反應產物與二級反應產物的比例。一定反應條件，對裂解物料都有一定的適當停留時間。如停留時間太短，則連初級反應都來不及進行，大部份原料就離開反應區，因此原料轉化率與目的產物產率都很低；停留時間過長，使初級反應生成的烯烴消耗，不僅使主產物產率降低，而且也使結焦情況更形嚴重，縮短操作周期,影響正常生產。

適當停留時間既可使初級反應充分進行，又能有效抑制並減少二級反應的發生。裂解溫度高，停留時間必須相對縮短，不僅要求供熱快，而且裂解後生成物也必須迅速驟冷致裂解溫度以下，以免因二級反應的進行，改變產品分佈減少主產物的產率。

### (四) 碳氫化合物分壓：

碳氫分壓不能改變反應速率常數，但可藉由濃度影響反應速度。由於裂解過程初級反應的反應階數一般小於二級反應的階數，因此碳氫分壓降低可增大初級反應與二級反應的相對反應速度，因此碳氫裂解壓力的降低對出初級反應是有利的，且能抑制二級反應。工業上常採用稀釋劑以降低烴類的分壓。理想氣體系統中，總壓為各成份分壓之和，即氫氣、烴類與稀釋劑形成的混合氣體壓力為總壓。

目前廣泛採用稀釋劑為水蒸汽，其主要優點有(Albright, et al., 1983)：

- (1)有利於裂解氣的分離，若以氮氣或其它惰性氣體為稀釋劑，驟冷後不易冷凝，增加分離裝置的負擔。
- (2)由於水蒸氣熱容較大，在操作不穩定時，具有穩定裂解溫度的作用。
- (3)減輕爐管內焦炭沉積與脫除作用，水蒸汽對形成的焦炭進行水煤氣反應。
- (4)因水的莫耳質量較小，降低烴類的分壓明顯。

但是加入水蒸汽量並非越多越好，水蒸氣量到達一定程度，對烯烴主產物的產率不在有明顯提昇效果。相反用量過大，造成急冷劑用量大增，又會降低裂解爐的生產能力。加入蒸氣量，隨裂解原料的不同而不同，一般原料越重，越易結焦，水蒸氣用量越大。

由本章節的討論可知欲提高烯烴主產物的產率，就必須選擇適當的裂解原料和採用高溫、短停留時間與低烴分壓的操作條件，而這也是今後熱裂技術努力的方向。

## 第四章 異丁烷裂解爐之數學模式

### 4.1 模式建立

直立型管式裂解爐是石化裂解工業普遍採用的爐型，其結構簡圖如圖 4-1 所示(Albright, et al., 1983)，大致分成兩大部份：包括對流加熱區與裂解反應輻射區。在對流加熱區部份，是將裂解原料預熱並與適當比例過熱蒸汽混合，藉由爐膛燃料燃燒生成煙道氣加熱接近至裂解溫度，再進入裂解爐輻射區的反應爐管。本文以異丁烷為裂解原料，裂解反應後生成物包括(1) 甲烷 (2) 乙炔 (3) 乙烯(4) 乙烷 (5) 丙二烯 (6) 丙烯 (7) 丙烷 (8) 丁二烯(9) 異丁烯 (10) 2-丁烯 (11) 異丁烷 (12) 氫氣 與 (13) 苯等十三種組成分，其中大部分是石化工業之重要中間原料。描述發生在反應爐管內的裂解反應現象應包括對各成分物種質量結算的連續微分方程、能量微分方程與由機械能守恆導出之壓力降微分方程。由於發生在反應爐管的裂解反應屬於均勻氣相反應，且反應在高溫常壓下進行，因此假設反應爐管中氣相流體為理想氣體。另外亦假設反應流體在爐管內是一維塞狀流動 (plug flow)，即反應流體僅在軸向有梯度分佈，如速度梯度、濃度梯度、溫度梯度等，而在爐管的徑向則無梯度分佈。首先，對反應爐管取一微小控制體積，針對發生在該體積內各成分物種作質量結算，可得十三個質量平衡微分方程式代表反應爐管內十三個物質裂解反應的消長情形：

$$CH_4 : \frac{dF_1}{dL} = (r_3 + r_6 - r_7 + r_8 + r_9 + r_{13})A_i \quad (1)$$

$$C_2H_2 : \frac{dF_2}{dL} = (r_6 - r_7 - r_{12})A_i \quad (2)$$

$$C_2H_4 : \frac{dF_3}{dL} = (-r_4 + 3r_5 + r_8 + r_{10} - r_{11} - r_{12})A_i \quad (3)$$

$$C_2H_6 : \frac{dF_4}{dL} = (r_4 - 2r_9 - r_{10} + r_{11})A_i \quad (4)$$

$$C_3H_4 : \frac{dF_5}{dL} = (r_{13} - 2r_{15})A_i \quad (5)$$

$$C_3H_6 : \frac{dF_6}{dL} = (r_3 - 2r_5 - r_6 + r_7 - r_8)A_i \quad (6)$$

$$C_3H_8 : \frac{dF_7}{dL} = r_9A_i \quad (7)$$

$$C_4H_6 : \frac{dF_8}{dL} = r_{12}A_i \quad (8)$$

$$i-C_4H_8 : \frac{dF_9}{dL} = (r_1 - r_2 - r_{13})A_i \quad (9)$$

$$2-C_4H_8 : \frac{dF_{10}}{dL} = (r_4 - r_{14})A_i \quad (10)$$

$$i-C_4H_{10} : \frac{dF_{11}}{dL} = (-r_1 + r_2 - r_3 - r_4)A_i \quad (11)$$

$$H_2 : \frac{dF_{12}}{dL} = (r_1 - r_2 - r_8 + r_{10} - r_{11} + 2r_{14} + r_{15})A_i \quad (12)$$

$$C_6H_6 : \frac{dF_{13}}{dL} = (2/3 r_{14} + r_{15})A_i \quad (13)$$

成分  $i$  的反應速率可表為  $r_i = k_i \Pi C_j$  式中成分  $j$  之莫耳濃度為

$C_j = \frac{F_j}{F_i} \frac{P_f}{RT}$ 。其中總莫耳流率  $F_i = F_{steam} + \sum_{j=1}^{13} F_j$ 。所有十五個裂解反應及其反應參數列於表 4-1 (Sundaram and Froment, 1977)，由此

表吾人可知  $r_1 = \frac{F_{11}}{F_i} \frac{P_f}{RT}$ ,  $k_1 = 3.046 \times 10^{11} \exp(\frac{-227,610}{RT})$ ;

$$r_2 = k_2 \frac{F_9 F_{12}}{F_i^2} (\frac{P_f}{RT})^2, k_2 = 2.744 \times 10^3 \exp(\frac{-112,508}{RT}); \dots$$

另外能量平衡微分方程式來描述爐管內流體之溫度變化：

$$\frac{dT}{dL} = \frac{1}{\sum_{j=1}^{14} F_j C_{p_j}} \left[ \pi D_i Q(L) - A_i \sum_{i=1}^{15} \Delta H_i r_i \right] \quad (14)$$



反應熱  $\Delta H_i$  為該反應之產物與反應物生成熱的代數和(Reid et al., 1988)：

$$\begin{aligned}\Delta H_i &= \sum_j s_{ij} \Delta H_{fj} \\ &= \sum_j s_{ij} \left[ \Delta H_{fj}^\circ + \int_{T_{ref}}^T C_{pj} dT \right]\end{aligned}$$

以下建立「裂解爐爐腔模式」以驗證同時增產丙烯與異丁烯產能的學理上可行性：反應爐管從裂解爐所獲得熱通量  $Q(L)$ ，以三種熱傳送方式逐層傳給爐管內反應流体，包括熱輻射、熱傳導與熱對流。

1. 熱輻射：史帝芬-波茲曼輻射定理可寫成：

$$\frac{dQ}{dA_s} = \beta \phi (T_R^4 - T_o^4) \quad (15)$$

對於裂解爐中，單排爐管的幾何放射因子  $\phi$  值為(Howell, 1982)：

$$\frac{1}{\phi} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{\pi}{2\omega} - 1$$

式中

$$\omega = \frac{S}{D_o} + \tan^{-1} \sqrt{\left(\frac{S}{D_o}\right)^2 - 1} - \sqrt{\left(\frac{S}{D_o}\right)^2 - 1}$$

2. 熱傳導：爐管外壁傳導至爐管內壁之熱通量，可由 Fourier 公式表示：

$$\frac{dQ}{dA_s} = \frac{k_t}{t_t} (T_o - T_i) \quad (16)$$

3. 熱對流：由爐管內壁傳至反應流体之熱通量可由下式表示：

$$\frac{dQ}{dA_s} = h_i \left(\frac{D_i}{D_o}\right) (T_i - T) \quad (17)$$

式中， $h_i$  可以由 Dittus-Boelter 方程式表示：

$$\sigma = 0.841V_c^{\frac{1}{3}} \text{ or } 2.44\left(\frac{T_c}{P_c}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad \frac{\varepsilon}{k} = 0.77T_c$$

在壓力不高下，混合黏度係數可以 Wilke 公式(Wilke, 1950)預測。

$$\mu_f = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}}$$

式中

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{\frac{1}{4}}\right]^2$$

2.混合氣體的熱傳導係數：

在壓力不大下，對各別多原子氣體分子的熱傳導係數 Eucken (Bird, et al., 1960)方程式可茲利用

$$k_i = (C_{pi} + 1.25R) \frac{\mu_i}{M_i}$$

混合熱傳導係數的計算可類比混合黏度係數求之：

$$k_f = \sum_{i=1}^n \frac{y_i k_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}}$$

係數  $\phi_{ij}$  則與求混合黏度係數相同。

3.混合氣體的熱容：

氣體分子的熱容常以溫度多項式表示(Reid et al., 1988)

$$C_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3$$

固定組成之混合氣體的熱容為：

$$C_{pf} = \sum_{i=1}^n y_i C_{pi}$$

最後再加上機械能平衡的壓力降微分方程表示爐管內反應壓力

$$\begin{aligned}
h_i &= 0.023 \left( \frac{k_f}{D_o} \right) \text{Re}_f^{0.8} \text{Pr}_f^{0.4} \\
&= 0.023 \left( \frac{k_f}{D_o} \right) \left( \frac{GD_o}{\mu_f} \right)^{0.8} \left( \frac{C_{pf} \mu_f}{k_f} \right)^{0.4}
\end{aligned} \tag{18}$$

$\text{Re}_f$ ,  $\text{Pr}_f$  分別為裂解氣之 Reynolds 數、Prandtl 數;  $G$  為質量流速 ( $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$ )，在計算  $\frac{dQ}{dA_0}$  時，由於  $T_0$ ,  $T_i$  均未知，因此必須先假設  $T_0$

猜測值，代入(15)式，算出  $\frac{dQ}{dA_0}$ ，代入(16)式求出  $T_i$ ，再代入(17)

式，求出新熱通量值，比較前後  $\frac{dQ}{dA_0}$  值是否相符，若不符以新熱

通量值代入(15)式求出新  $T_0$ ，重複疊代直到熱通量收斂為止。

值得一提的是由於  $q(z)$  係以爐管之內表面積為基準，所以求出

$\frac{dQ}{dA_0}$  之值與  $q(z)$  之關係為：

$$q(z) = \frac{dQ}{dA_0} \left( \frac{D_0}{D_i} \right) \tag{19}$$

由於在計算時，必須用到許多混合氣體的物理性質，諸如混合黏度係數、混合熱傳導係數、混合熱容，因反應系統是非等溫、非等壓系統；所以物性值為管長位置的函數而非定值。茲將其計算方法分述於後。

#### 1. 混合氣體的黏度係數：

對各別氣體黏度的計算是根據 Chapman-Enskog (Bird, et al., 1960) 方程式：

$$\mu_i = 2.6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma^2 \Omega_\mu} \tag{20}$$

式中  $\sigma$  是分子碰撞直徑， $\Omega_\mu$  是  $kT/\epsilon$  的函數。很多化學物的  $\sigma$  與  $\epsilon$  為已知，若未知時可由下式估算

的變化：

$$-\frac{dP_f}{dL} = \frac{1}{g_c} \zeta \rho_f v_f^2 + \frac{1}{g_c} \rho_f v_f \frac{dv_f}{dl}$$

式中

$$\zeta = \begin{cases} \frac{0.092}{D_o} \text{Re}_f^{-0.2} & \text{直管部份} \\ \frac{0.092}{D_o} \text{Re}_f^{-0.2} + \left[ \frac{0.0227R_b + 0.0847D_o}{R_b^2} \right] & \text{彎管部份} \end{cases}$$

上式等號右邊第一項為 Fanning 方程式，第二項為 Nekrasov 方程式(Nekrasov, 1969)，是因爐管彎曲所造成的額外壓力降。  
因為

$$v_f = \frac{F_i M_f}{\rho_f A_i} = \frac{G}{M_f} \frac{RT}{P_f}$$

$$\frac{dv_f}{dL} = \frac{GR}{P_f} \left[ T \frac{d}{dl} \left( \frac{1}{M_f} \right) + \frac{1}{M_f} \frac{dT}{dL} \right] - \frac{G}{M_f} \frac{RT}{P_f^2} \frac{dP_f}{dL}$$

式中

$$\frac{d}{dL} \left( \frac{1}{M_f} \right) = \frac{d}{dL} \left( \frac{\sum_j F_j}{GA_i} \right) = \frac{\sum_j \frac{dF_j}{dL}}{GA_i}$$

整理後可得壓力降微分方程式：

$$\frac{dP_f}{dL} = \frac{\frac{\sum_j \frac{dF_j}{dL}}{GA_i} + \frac{1}{M_f} \left[ \frac{1}{T} \frac{dT}{dL} + \zeta \right]}{\frac{1}{M_f P_f} - \frac{g_c P_f}{G^2 RT}}$$

此外，為避免裂解氣流速太快而造成對裂解爐管的侵蝕(erosion)，模式中將控制裂解氣為次音速流動(subsonic flow)。由熱力學相關式，音速(sonic velocity)在裂解氣中進行速度為：

$$v = \sqrt{\frac{\gamma_f g_c RT}{M_f}}$$

馬赫數(Mach number)為氣體流速與音速的比值，裂解操作須在馬赫數小於一的情況下進行，以減輕裂解氣在高速流動時對裂解爐管的侵蝕。

## 4.2 結果與討論

上述推導出的非線性常微分方程組，利用數值積分的方法模擬各種特定操作條件下產物的分佈情況。整個數學模式的演算流程參見圖 4-2，表 4-2 為異丁烷裂解爐之幾何特性參數值。在一般模擬分析的研究領域中，經常需要求解一組聯立微分方程，然而在模擬的系統應變數(例如：組成、濃度、溫度、壓力等)有些對系統自變數(如時間、位置)變化很大，有些則變化很小，因此常會造成微分方程式有"stiff"的現象，本研究擬採用 SDRIV2 (Kahaner, et al., 1989)副程式，求解由前面的數學模式所推導出的十五個聯立非線性常微分方程式。

在固定所有的裂解操作條件下 (爐膛溫度= 1285 K，異丁烷質量流率= 0.85 kg/s，稀釋蒸汽與裂解進料比= 0.4，進料溫度= 940 K，進料壓力= 3.1 atm )，其模擬結果以圖 4-3 至圖 4-13 表示。

由圖 4-3 看出，反應爐管中段以後，主產物丙烯、異丁烯產率增加的趨勢減緩，甚至異丁烯產率在反應爐管末段部份出現下降現象。這是因為在中末段部份，裂解溫度高且丙烯、異丁烯濃度以達某一程度，促使二級反應消耗速率快速增加，而有凌駕甚至超越初級反應的生成速率。此外圖 4-3，4-4 其它副產品產率在爐管中末段明顯快速增加方可看出端倪。由圖 4-3 顯示，丙烯出口產率幾乎為極大值，因此該操作條件對丙烯的

生產是恰當的，但對異丁烯而言，出口產率並非極大值，但可藉由操作條件的改變如降低裂解溫度，使異丁烷產率曲線的極大值位於爐管出口。

圖 4-5 顯示，異丁烷轉化率在初期因反應溫度低，異丁烷裂解速度慢，轉化率隨位置變化較不明顯；但隨裂解溫度不斷升高，轉化率則出現明顯變化。由圖 4-6 顯示，壓降趨勢在反應爐管中末段部份越趨明顯，原因是反應轉化率較高較快，管內流體體積增加較多，以致流速增加較快，引起壓降較為明顯。此外，壓降趨勢圖中明顯折線部份，是因爐管彎曲部份所引起額外的壓降。

由圖 4-7 看出，熱傳通量隨爐管位置增加而減少，原因在於爐膛有效溫度與爐管表皮溫度的溫差逐漸縮小所致。爐管首段部份熱通量下降趨勢明顯，乃是前段部份表皮溫度明顯增加，使爐膛與爐管的溫差明顯減少所造成。圖 4-8 顯示，裂解氣體的溫度在爐管前半段有明顯上昇趨勢，這是因為初級反應剛開始，大部份熱通量被用來提昇裂解氣體的溫度。

圖 4-9 顯示，裂解氣體流速逐漸增加且增加趨勢在末段部份更明顯，因為爐管末段轉化率高，流體體積增加較多所造成。圖 4-10 顯示，裂解氣體總莫耳流率，隨轉化率增加而增加。圖 4-11 顯示異丁烷的高轉化率未必有高產率的產品。圖 4-12 丙烯、異丁烯選擇率隨轉化率增加而變小，顯示異丁烷裂解後，生成丙烯、異丁烯的趨勢隨轉化率增加而減緩，生成副產物的趨勢增大。圖 4-13、4-14 為前述操作條件下，音速、馬赫數隨位置變化關係圖。

表 4-1、異丁烷裂解反應與動力學參數

裂解反應	反應級數	$A_0$	E
1. $i-C_4H_{10} \rightarrow i-C_4H_8 + H_2$	1	$3.046 \times 10^{11}$	227610
2. $i-C_4H_8 + H_2 \rightarrow i-C_4H_{10}$	2	$2.744 \times 10^3$	112508
3. $i-C_4H_{10} \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	1	$4.245 \times 10^{11}$	227735
4. $i-C_4H_{10} + C_2H_4 \rightarrow 2-C_4H_8 + C_2H_6$	2	$7.320 \times 10^5$	126524
5. $2C_3H_6 \rightarrow 3C_2H_4$	1	$1.514 \times 10^{11}$	233467
6. $C_3H_6 \rightarrow C_2H_2 + CH_4$	1	$3.794 \times 10^{11}$	248488
7. $C_2H_2 + CH_4 \rightarrow C_3H_6$	2	$1.986 \times 10^4$	122299
8. $C_3H_6 + H_2 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	2	$5.770 \times 10^6$	146440
9. $2C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 + CH_4$	1	$3.750 \times 10^{12}$	273006
10. $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	1	$4.652 \times 10^{13}$	272839
11. $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	2	$8.489 \times 10^5$	136505
12. $C_2H + C_2H_2 \rightarrow C_4H_6$	2	$1.026 \times 10^9$	172632
13. $i-C_4H_8 \rightarrow C_3H_4 + CH_4$	1	$6.374 \times 10^{15}$	309616
14. $2-C_4H_8 \rightarrow 2/3C_6H_6 + 2H_2$	1	$2.559 \times 10^7$	136147
15. $2C_3H_4 \rightarrow C_6H_6 + H_2$	1	$3.503 \times 10^4$	60668

$A_0$ ：頻率因子(單位： $s^{-1}$  或  $m^3/mol.s$ )

E：反應活化能(單位： $J/mol$ )

表 4-2、異丁烷裂解爐之特性參數

---

爐管總長度	75 m
直管長度	9 m
爐管總數	8
內徑	0.116 m
外徑	0.132 m
爐管彎曲長度	0.55 m
爐管彎曲半徑	0.178 m
爐管節距	0.4 m
爐管放射係數	0.9

---



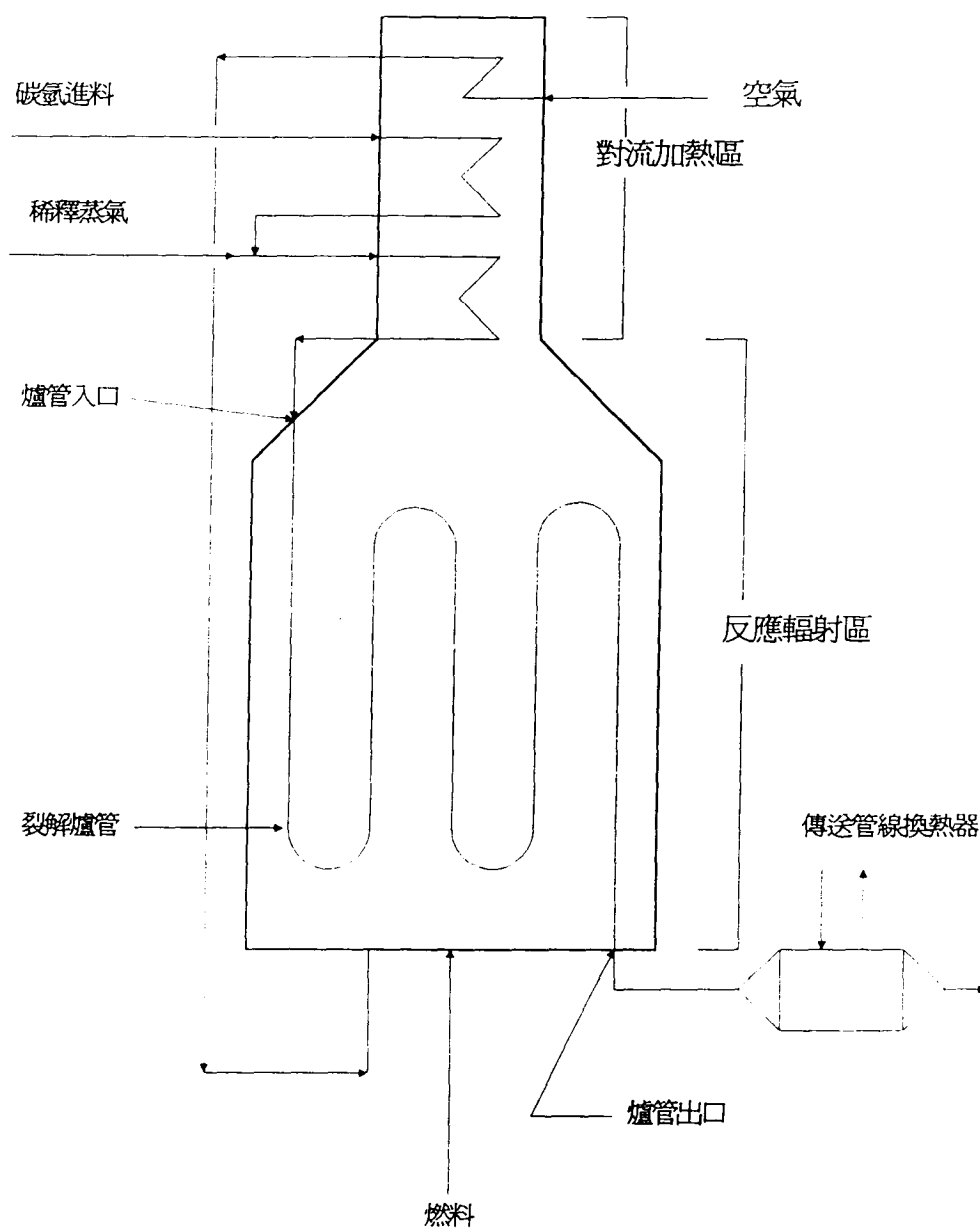


圖 4-1、直立型管式裂解爐結構簡圖

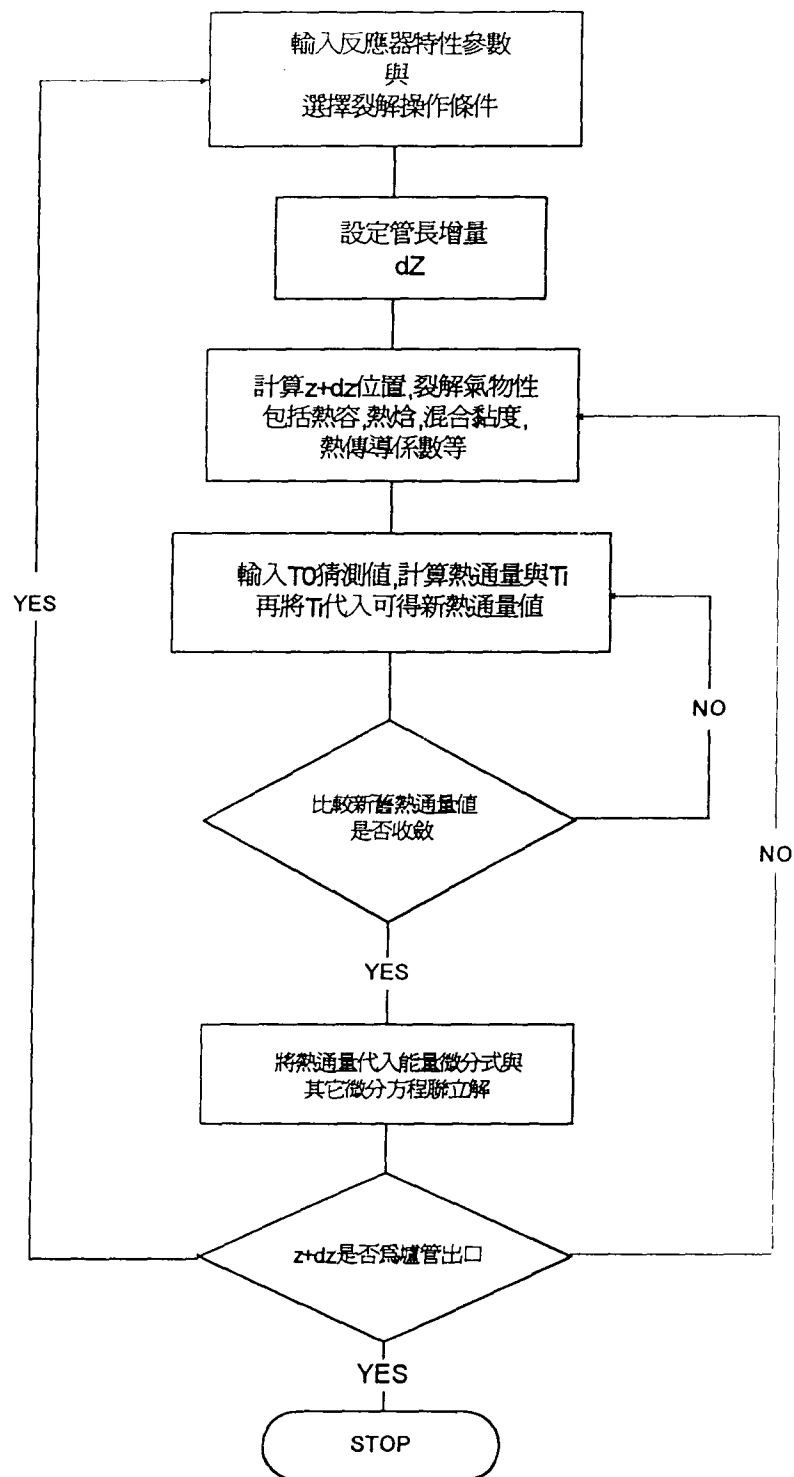


圖 4-2、異丁烷裂解爐之數值計算流程圖

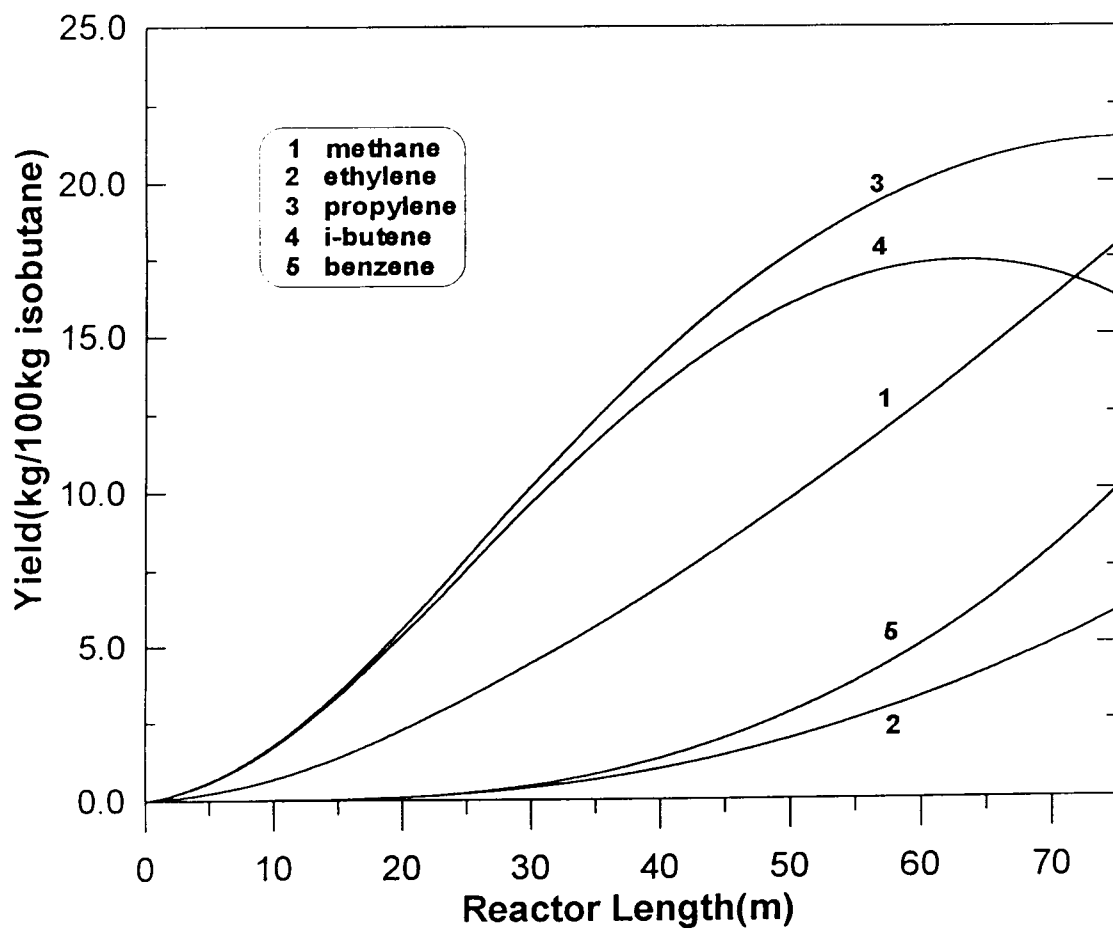


圖 4-3、產率分佈與爐管位置之變化關係

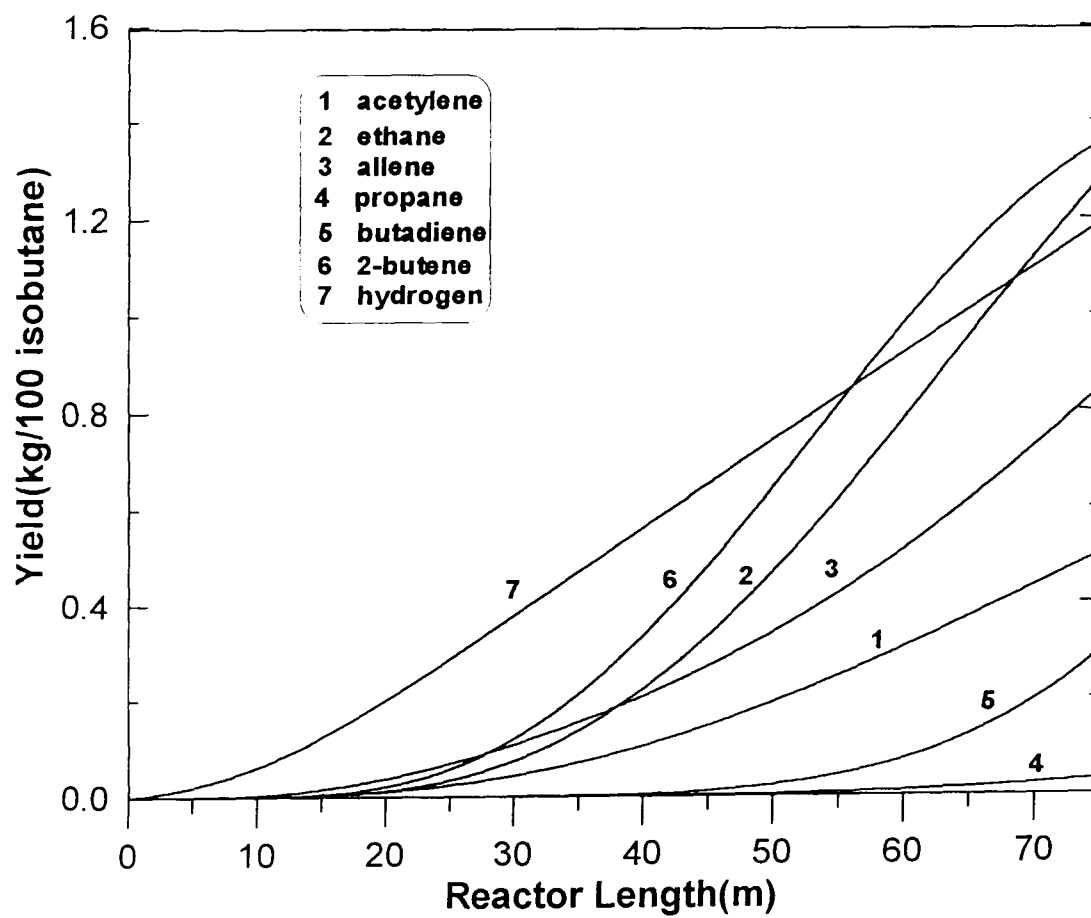


圖 4-4、產率分佈與爐管位置之變化關係(續)

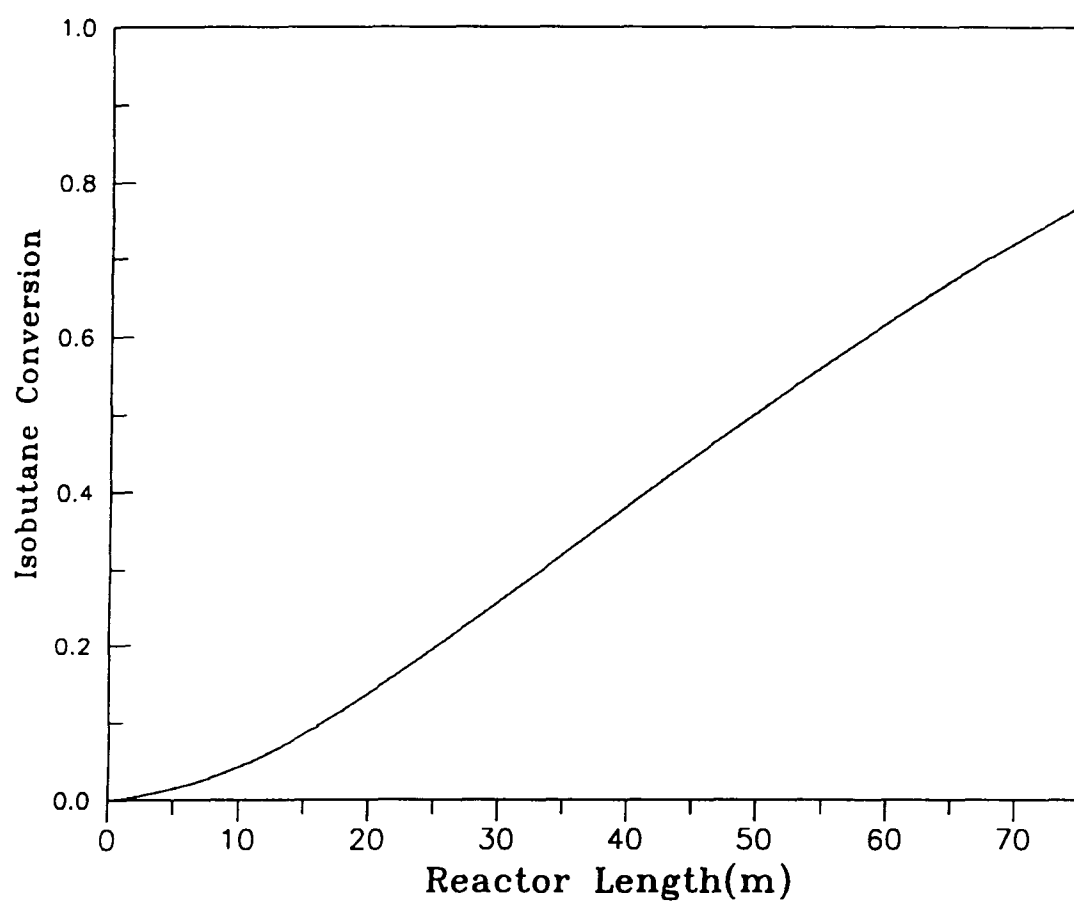


圖 4-5、異丁烷轉化率與爐管位置之變化關係

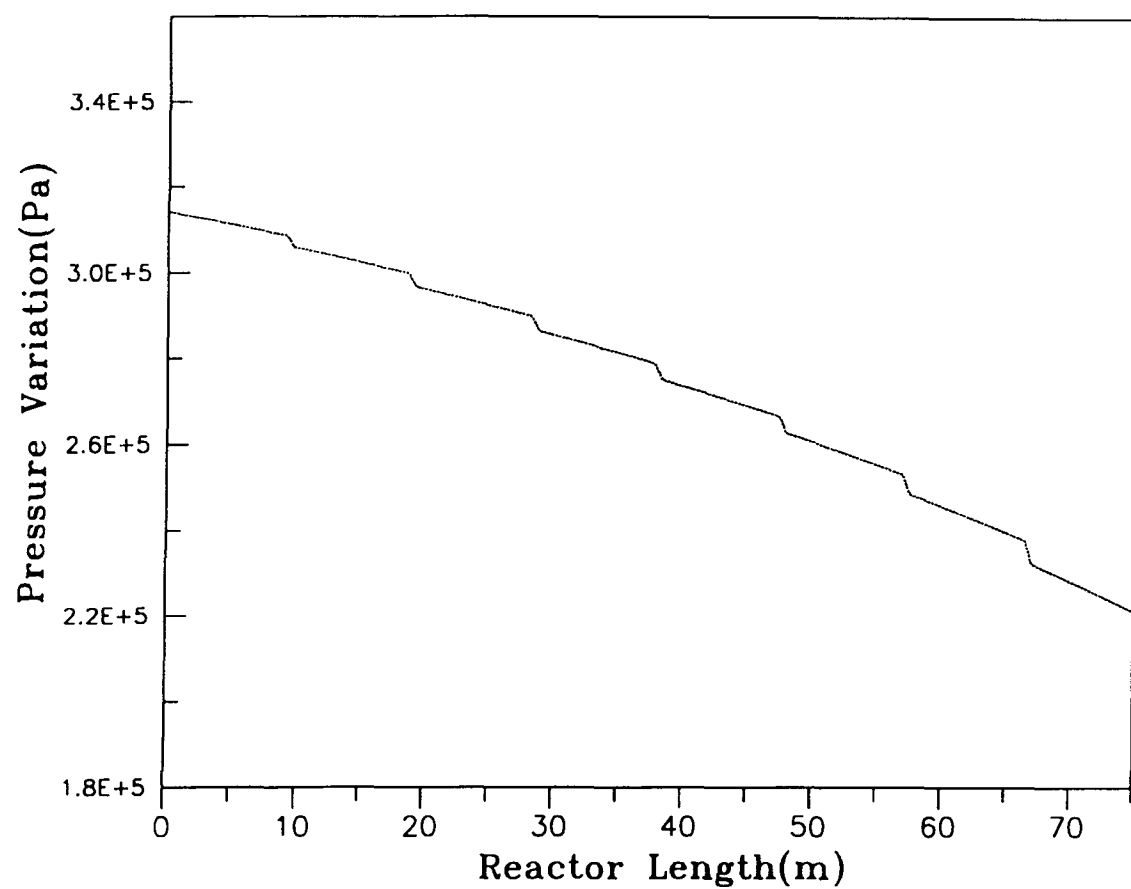


圖 4-6、壓降與爐管位置之變化關係

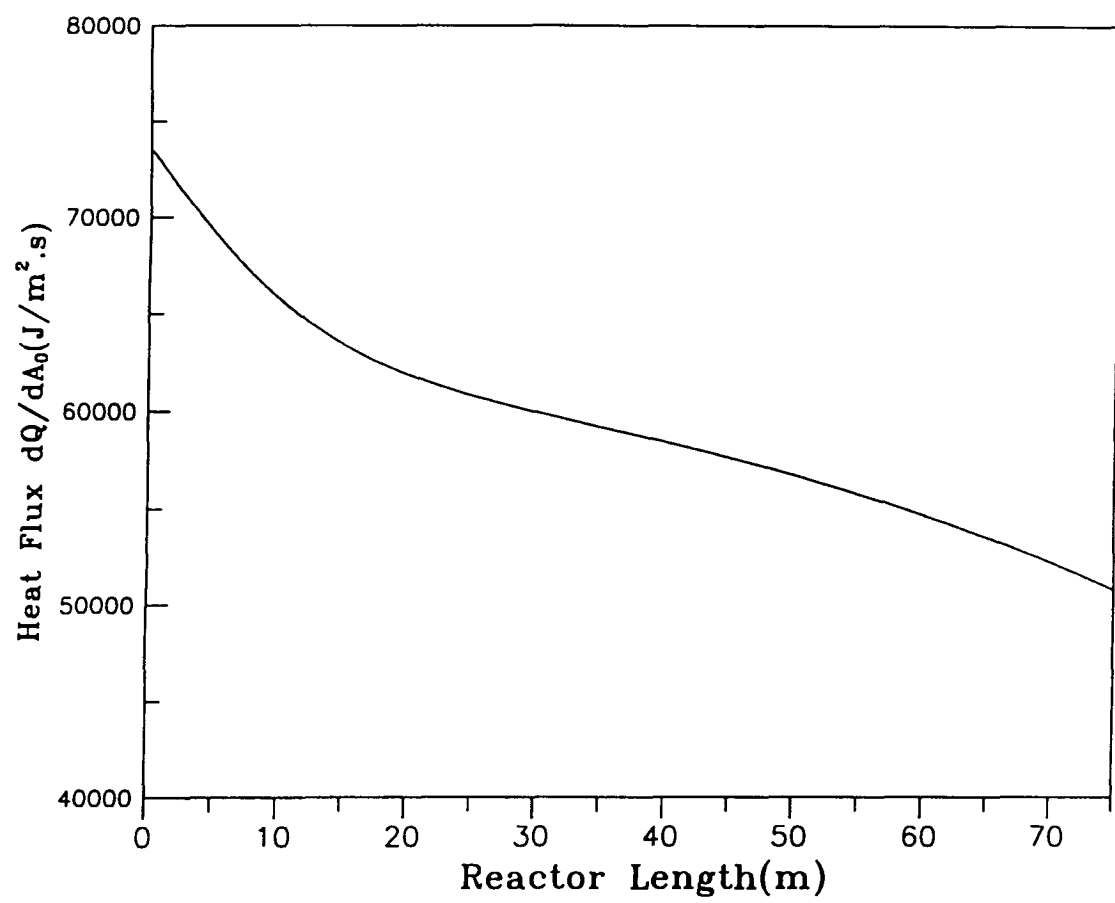


圖 4-7、熱通量與爐管位置之變化關係

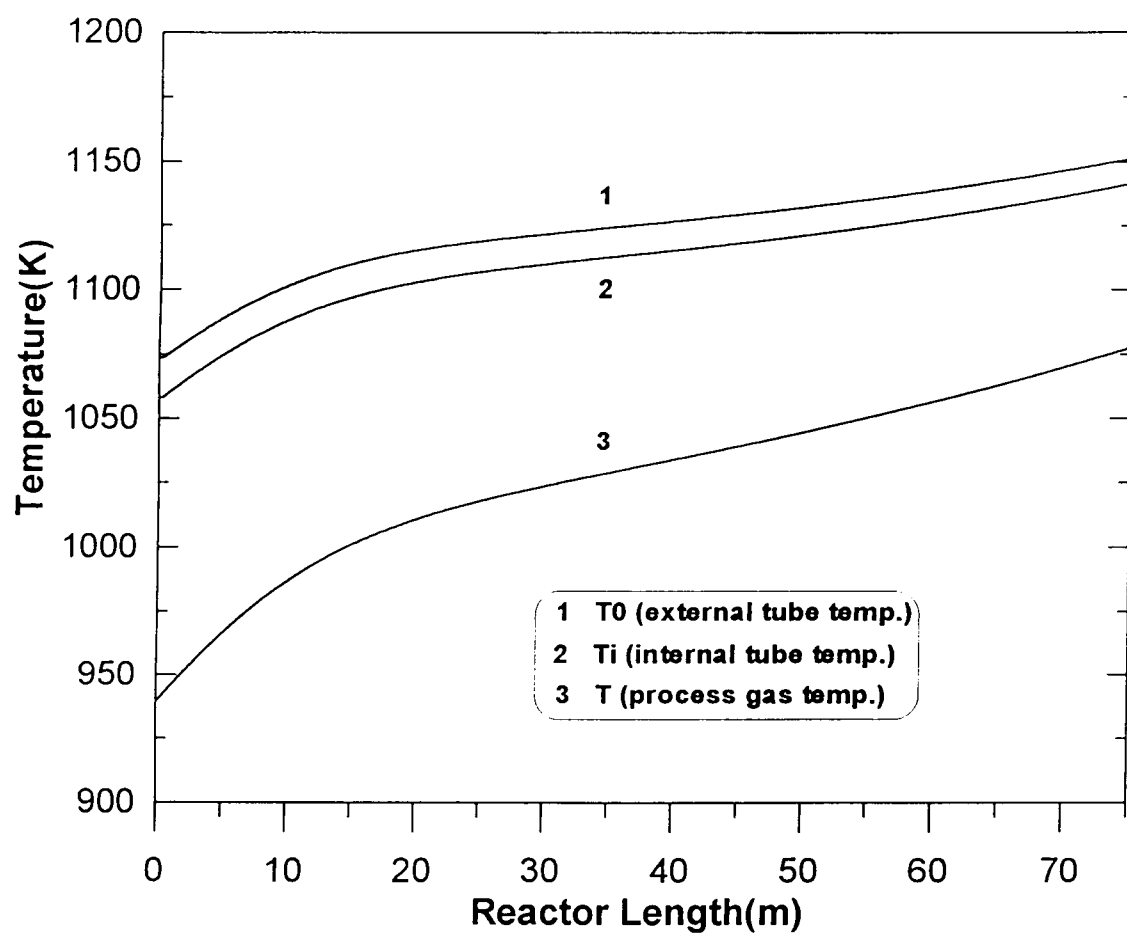


圖 4-8、裂解溫度與內外管壁對爐管位置之變化關係



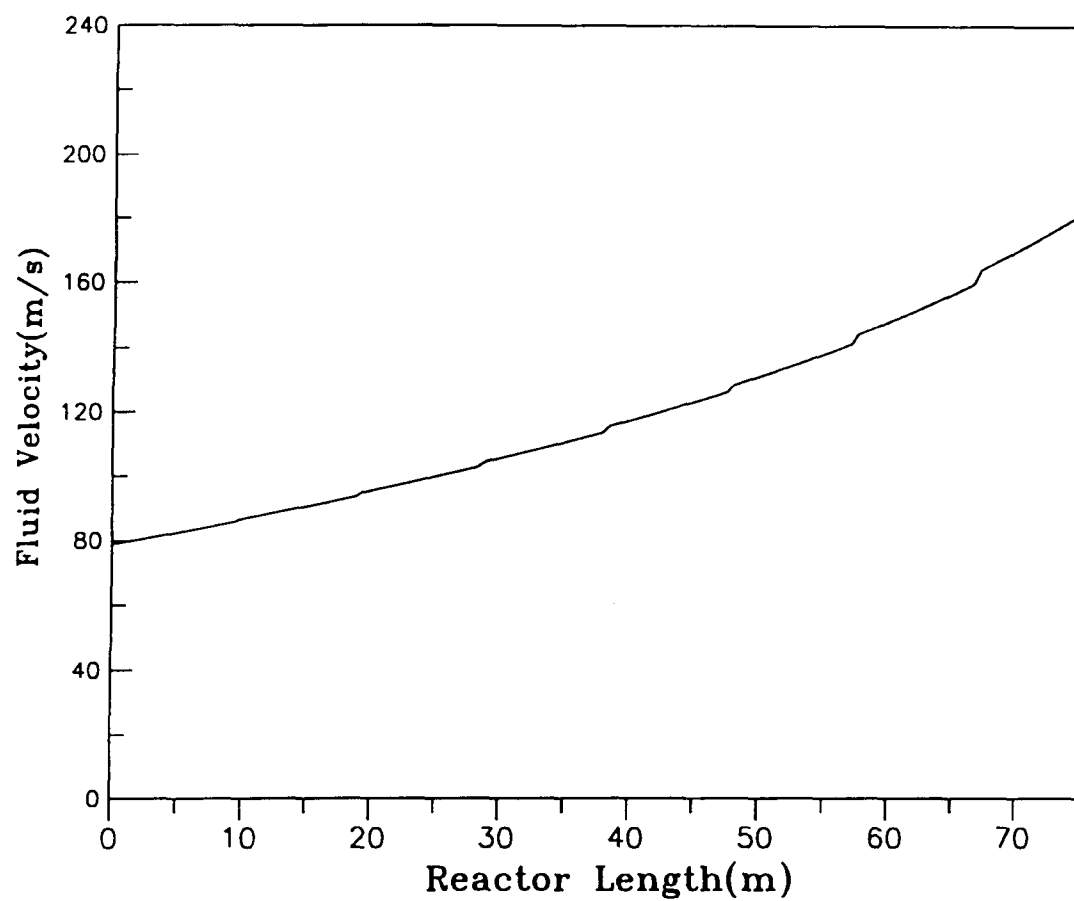


圖 4-9、裂解氣流速與爐管位置之變化關係

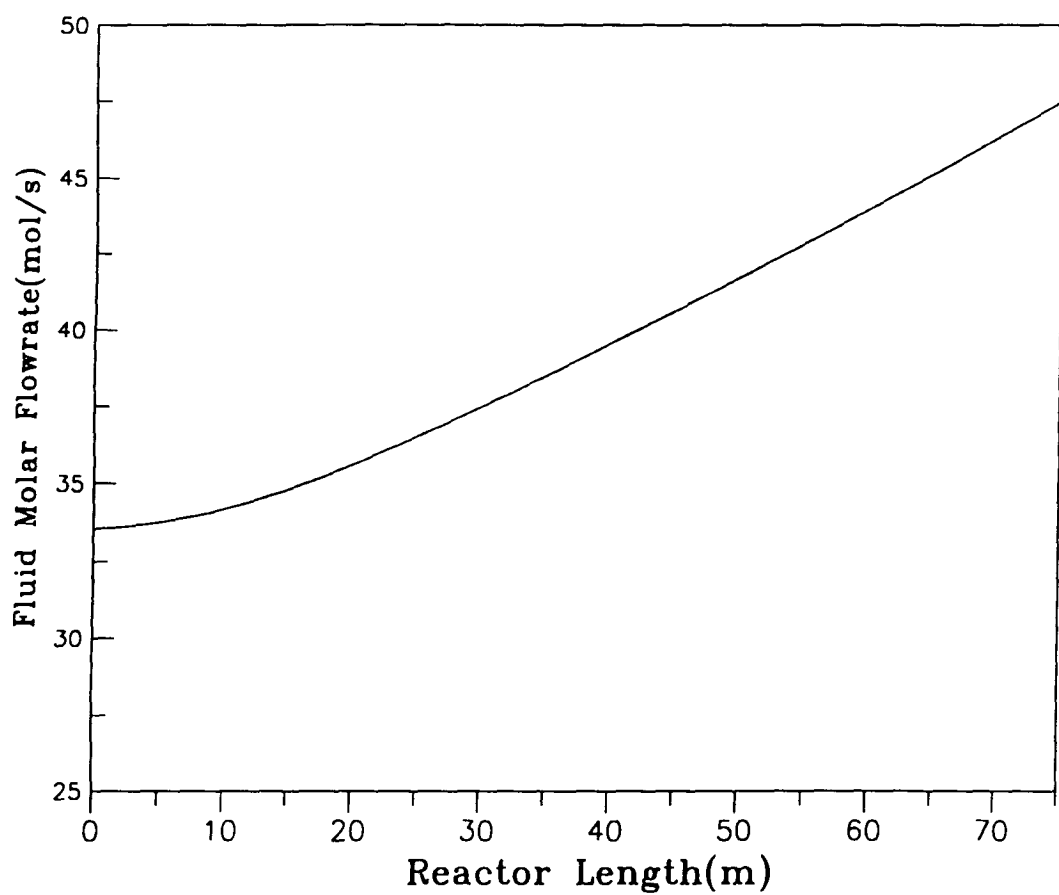


圖 4-10、裂解氣莫耳流率與爐管位置之變化關係

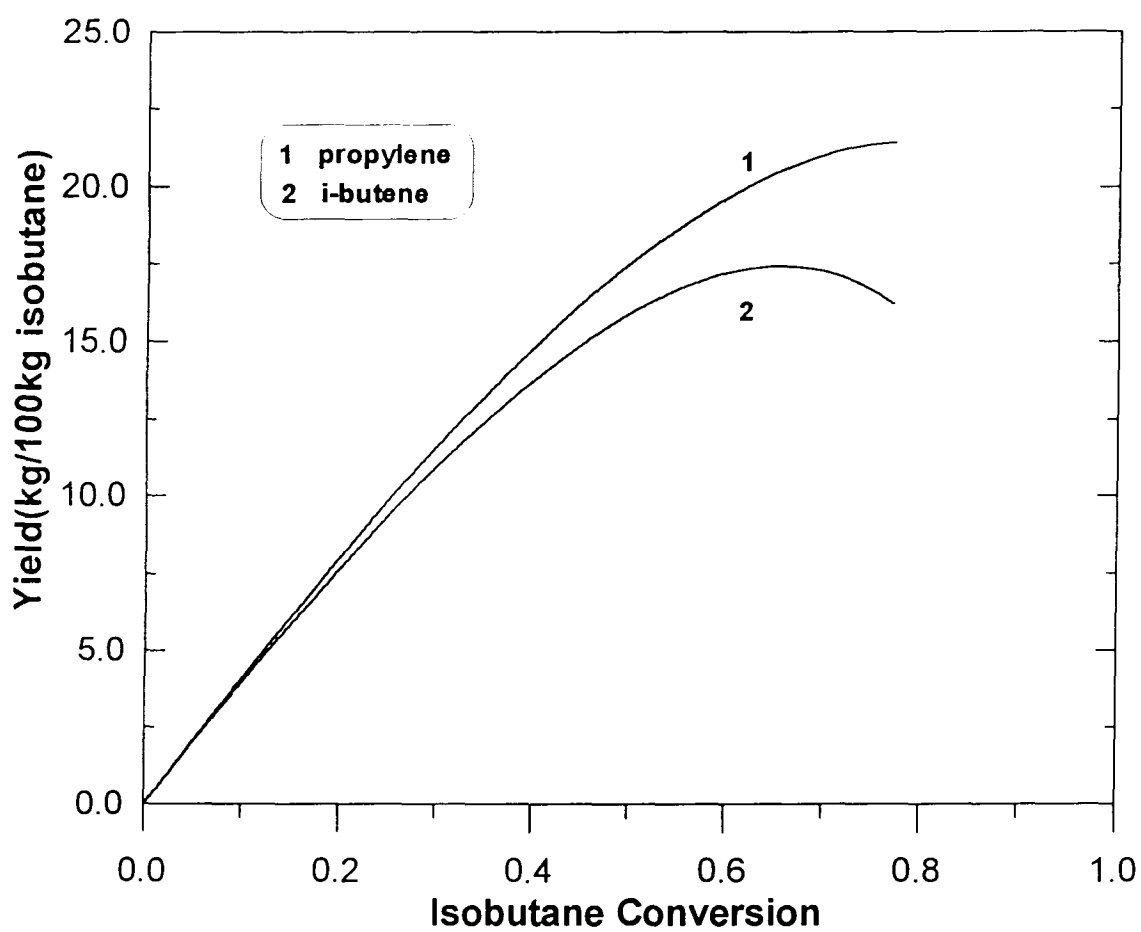


圖 4-11、丙烯與異丁烯產率對轉化率之變化關係

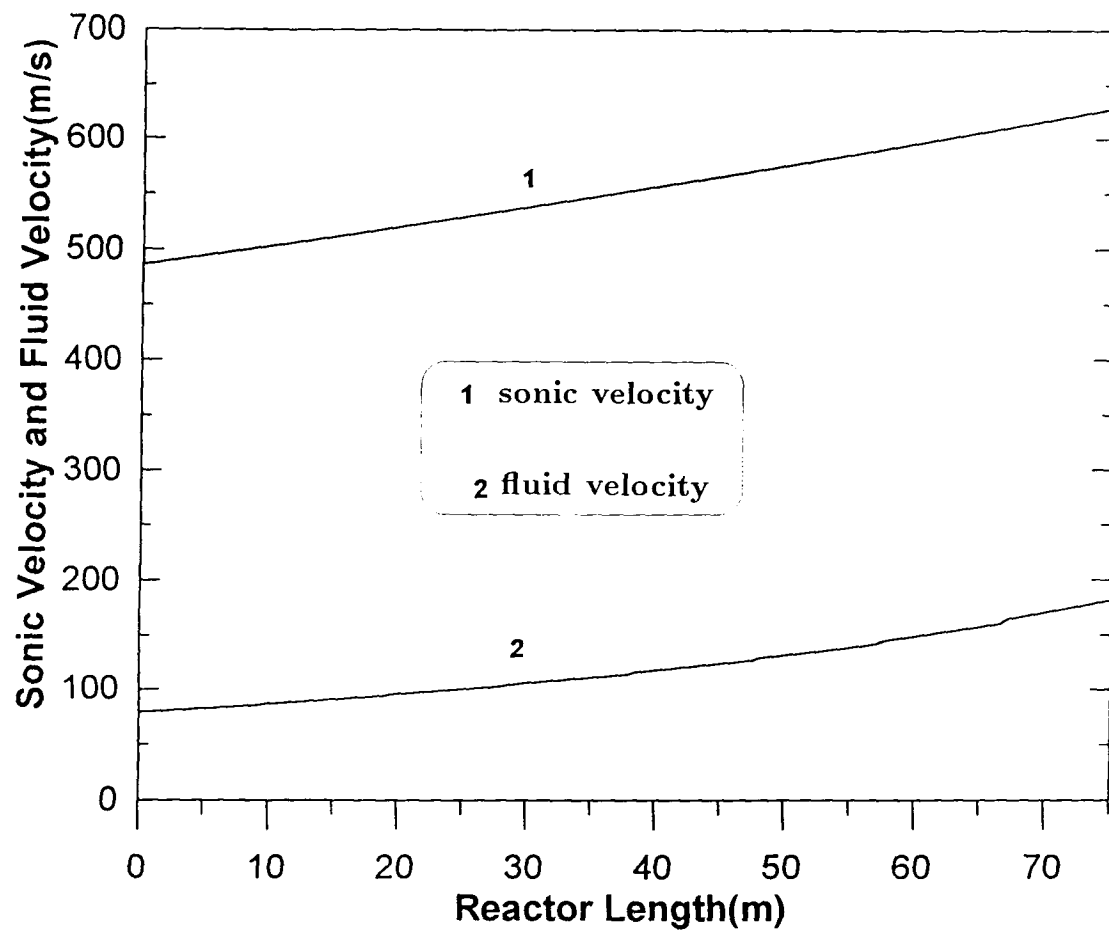


圖 4-12、音速與裂解氣速度與爐管位置之變化關係

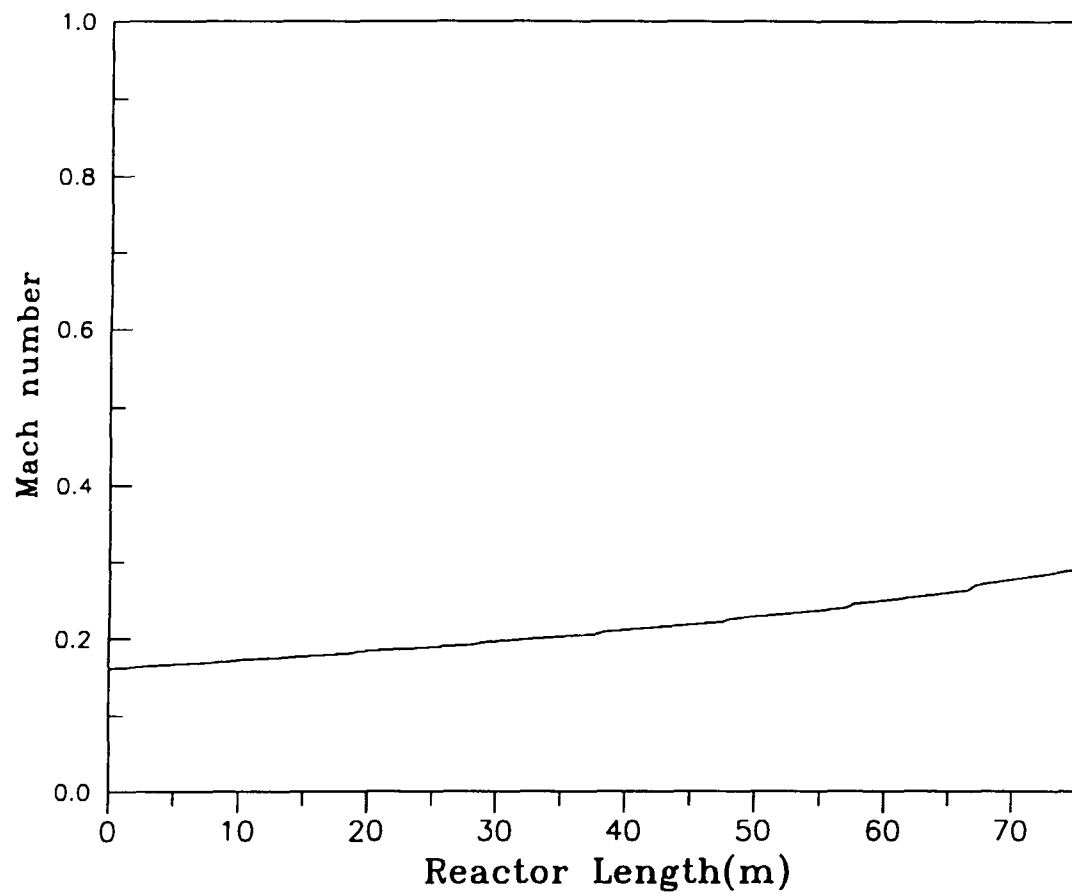


圖 4-13、馬赫數與爐管位置之變化關係

## 第五章 異丁烷裂解產率模式之建立

### 5.1 產率模式

使用第四章所推導的異丁烷裂解爐數學模式，繼續執行以下兩個模擬以建立產率模式(參考電腦程式--附錄一)：

1. 固定某些裂解操作條件(爐膛溫度= 1280 K，異丁烷質量流率= 0.85 kg/s，進料溫度= 940 K，進料壓力= 3.1 atm)，改變稀釋蒸汽與裂解進料比。其模擬結果見圖 5-1。
2. 固定某些裂解操作條件(爐膛溫度= 1280 K，稀釋蒸汽與裂解進料比= 0.4，進料溫度= 940 K，進料壓力= 3.1 atm)，改變異丁烷質量流率。其模擬結果見圖 5-2。

由圖 5-1 顯示，當稀釋蒸汽比逐漸增加時，可使碳氫分壓變小，而低烴分壓有利於烯烴主產品產率的增加，而模擬結果亦呈現此種趨勢。但當稀釋蒸汽比增加至某一程度時烯烴的產率便開始降低此乃因停留時間太短來不及反應所至。由圖 5-2 看出，當異丁烷質量流率逐漸增加時，丙烯、異丁烯產率由小變大再變小，理由是停留時間因流量增加而受短，抑制二級反應發生，但當流量太大時，卻因停留時間太短，物料來不及進行裂解反應即離開反應區，造成丙烯、異丁烯產率的降低。

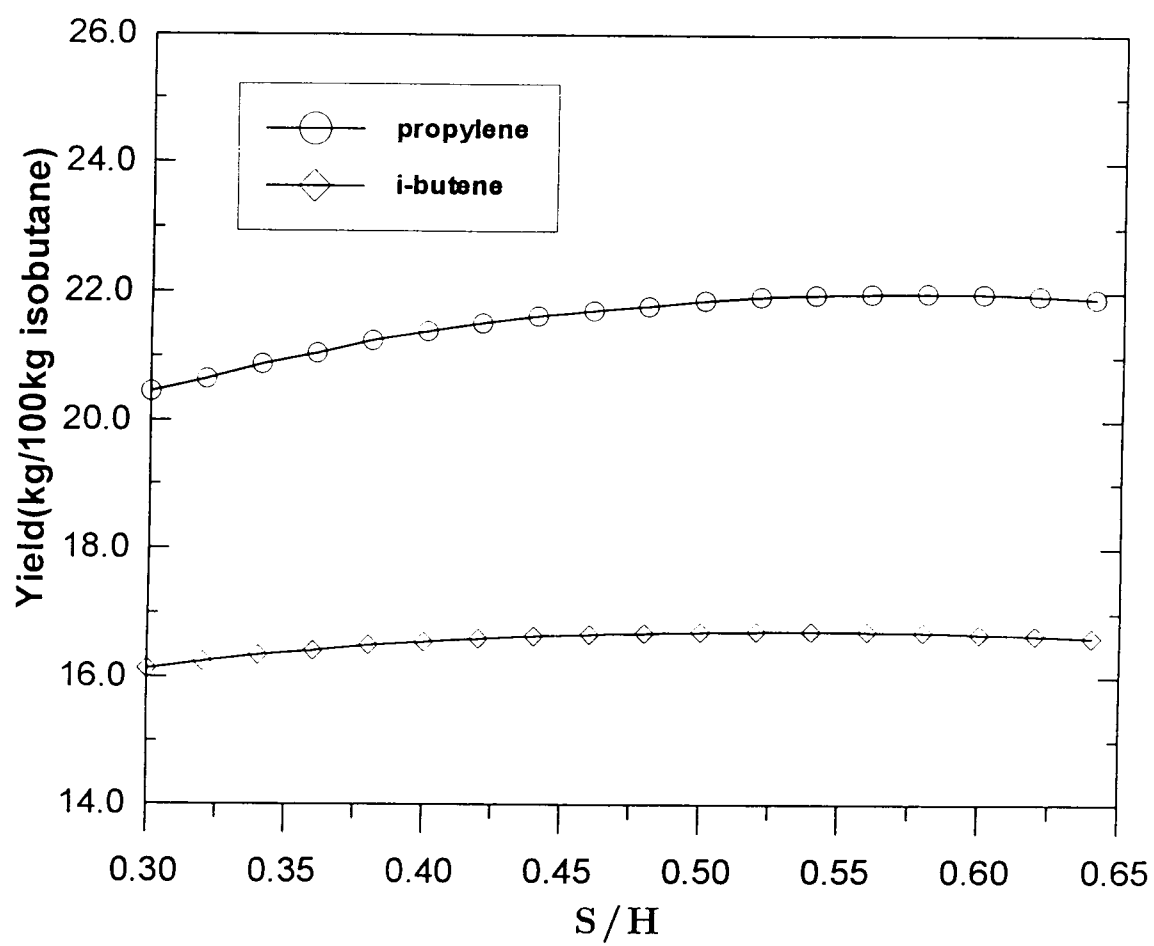


圖 5-1、丙烯及異丁烯產率對稀釋蒸汽與裂解進料比之變化關係

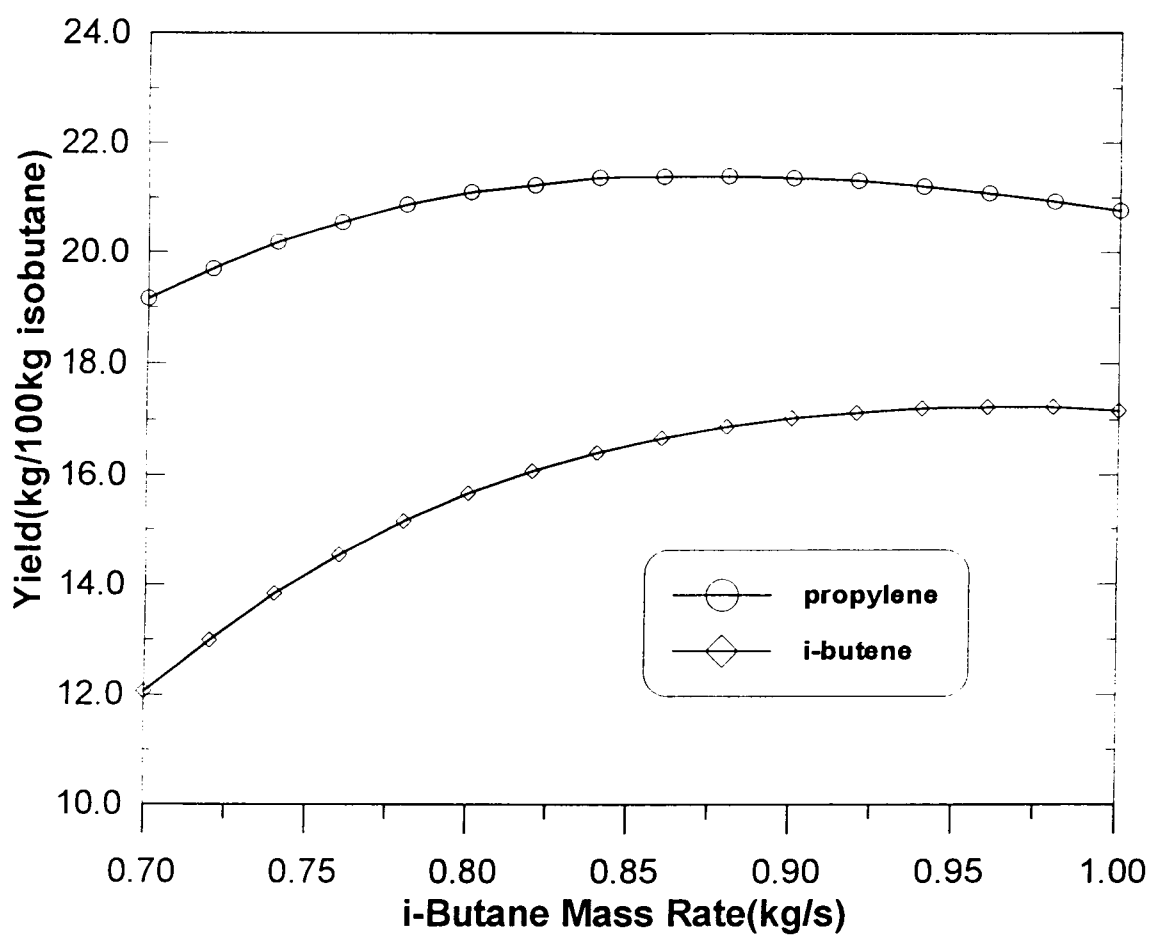


圖 5-2、丙烯與異丁烯產率對異丁烷質量流率之  
變化關係



## 5.2 單變數產率的最適模式

影響裂解爐出口產物分佈的操作變數雖多，但其中最重要的變數，仍是裂解爐出口溫度 COT。在固定其它操作條件下，以所撰寫之電腦程式模擬出 COT 與主產物丙烯、異丁烯產率之相關數據點（表 5-1），配合數學上不連續數據點之曲線擬合與產率最大值的求取，撰寫電腦程式找出最佳 COT 控制點。

對於不連續數據點的曲線擬合，目前最好方法是採立方內插雲規法(cubic interpolatory spline)，數學理論可證明自然立方雲規函數是擁有最小曲率特性的函數，利用此函數可使曲線擬合成為最平滑的曲線；立方內插雲規法配合適當演算法可尋求單峰式(unimodal)函數之極大值或極小值。數學上，立方雲規線可寫成(Forsythe et al., 1977)：

$$s(x) = a_i + b_i(x - x_i) + c_i(x - x_i)^2 + d_i(x - x_i)^3, \quad x_i < x < x_{i+1}$$

令其導數  $s'(x) = 0$ ，則整理後可得

$$s'(x) = 3d_ix^2 + (2c_i - 6d_ix_i)x + (b_i - 2c_ix_i + 3d_ix_i^2) = 0$$

當上式兩根  $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$  均為虛根時，表示在  $x_i < x < x_{i+1}$  區間沒有極值，則到下一區間的立方雲規線，重覆上述做法找實根。若當  $s'(x) = 0$  可求出實根時，必須檢驗實根是否在該區域內。若位於該區間，則該實根對應之函數值為所找的極值。

在操作範圍內，丙烯、異丁烯產率對 COT 的圖形均呈現單峰。換言之，在某一裂解溫度出現最大值，本研究考慮的目標函數可以是丙烯、異丁烯或丙烯與異丁烯聯產之最高產率，找出最高產率下最好的 COT 溫度控制點，當裂解溫度的操作遠超過最佳 COT 時，不僅造成裂解進料過度裂解，浪費原料與能源，更使主產物產率下

降，反應生成副產物。因此，最佳裂解溫度的找尋相當重要，圖 5-3 則是丙烯、異丁烯與二者聯產之產率對應裂解溫度之關係圖。

COT 的設定視產品需求而定，若希望丙烯的產率達最高則 COT 的設定點要比異丁烯收率達最高時來的高，原因是丙烯的熱穩定性較異丁烯高，裂解生成的丙烯較不易因二級反應而耗損。由模擬結果看出，見圖 5-3，設定  $COT = 1095.2 \text{ K}$ ，丙烯產率最大；設定  $COT = 1061 \text{ K}$ ，異丁烯產率最高；控制  $COT = 1074 \text{ K}$ ，丙烯與異丁烯總產率達最高（附錄二）。

此外，本研究亦應用電腦程式（附錄一）分別模擬以 S/H 與 CIP 在較大範圍改變下，探討烯烴產率的關係（見表 5-2、5-3，圖 5-4、5-5）。

### 5.3 多變數的產率模式

在 5.2 節之單變數 COT 與主產物產率的最適模式中，提供了操作人員了解在固定某些裂解爐操作條件下(包括異丁烷質量流率、稀釋蒸氣比、混合入料壓力與入料溫度)，COT 與目標產物最佳產率的關係模式。本節將探討較具複雜性的多變數的產率模式，本論文多變數的產率模式考慮 COT、S/H 與 COP 三個操作變數，利用迴歸分析建立產率與系統操作變數的定量關係。本研究擬應用統計軟體 POLYMATH (Cutlip, 1999)做統計迴歸分析。對於主產物產率與操作變數 COT、S/H 與 COP 之關係，茲以冪次模式(power-law model)表示如下(Shacham and Brauner, 1995)：

$$Y = \alpha_0 \left( \frac{COT}{COT_{ref}} \right)^{\alpha_1} \left[ \frac{(S/H)}{(S/H)_{ref}} \right]^{\alpha_2} \left( \frac{COP}{COP_{ref}} \right)^{\alpha_3}$$

式中，Y 分別為異丁烯與丙烯之產率， $\alpha_0$ 、 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、及  $\alpha_3$  則為迴歸常數，下標字 ref 為參考點之意。

**表 5-1、異丁烷裂解爐之丙烯/丁二烯產率變化**

(裂解爐操作條件：入料溫度= 940 K ，異丁烷質量流率= 0.85 kg/s ，  
稀釋蒸汽比= 0.5 ，總進料壓力= 3.0 atm ，改變爐膛有效溫度)

$T_R$	COT (K)	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> CONVERSION	COP (kPa)	Yield C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Yield i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
500	793.2	0.020	234.09	0.855	0.833
550	799.5	0.021	235.45	0.891	0.868
600	807.8	0.023	234.01	0.941	0.916
650	818.1	0.024	234.47	1.013	0.987
700	830.7	0.027	234.19	1.119	1.090
750	845.8	0.031	233.64	1.274	1.242
800	863.4	0.036	228.56	1.510	1.472
850	883.3	0.045	228.09	1.889	1.842
900	905.1	0.060	227.59	2.500	2.439
950	928.1	0.084	221.69	3.475	3.392
1000	951.0	0.123	220.52	5.033	4.913
1050	973.3	0.181	214.79	7.285	7.093
1100	994.4	0.262	210.91	10.294	9.949
1150	1015.2	0.365	205.37	13.836	13.134
1200	1036.7	0.488	198.06	17.513	15.979
1250	1060.9	0.624	186.98	20.679	17.309
1300	1089.2	0.765	176.58	22.385	15.476
1350	1126.5	0.891	159.02	21.177	9.047
1400	1180.2	0.976	131.77	14.948	1.473

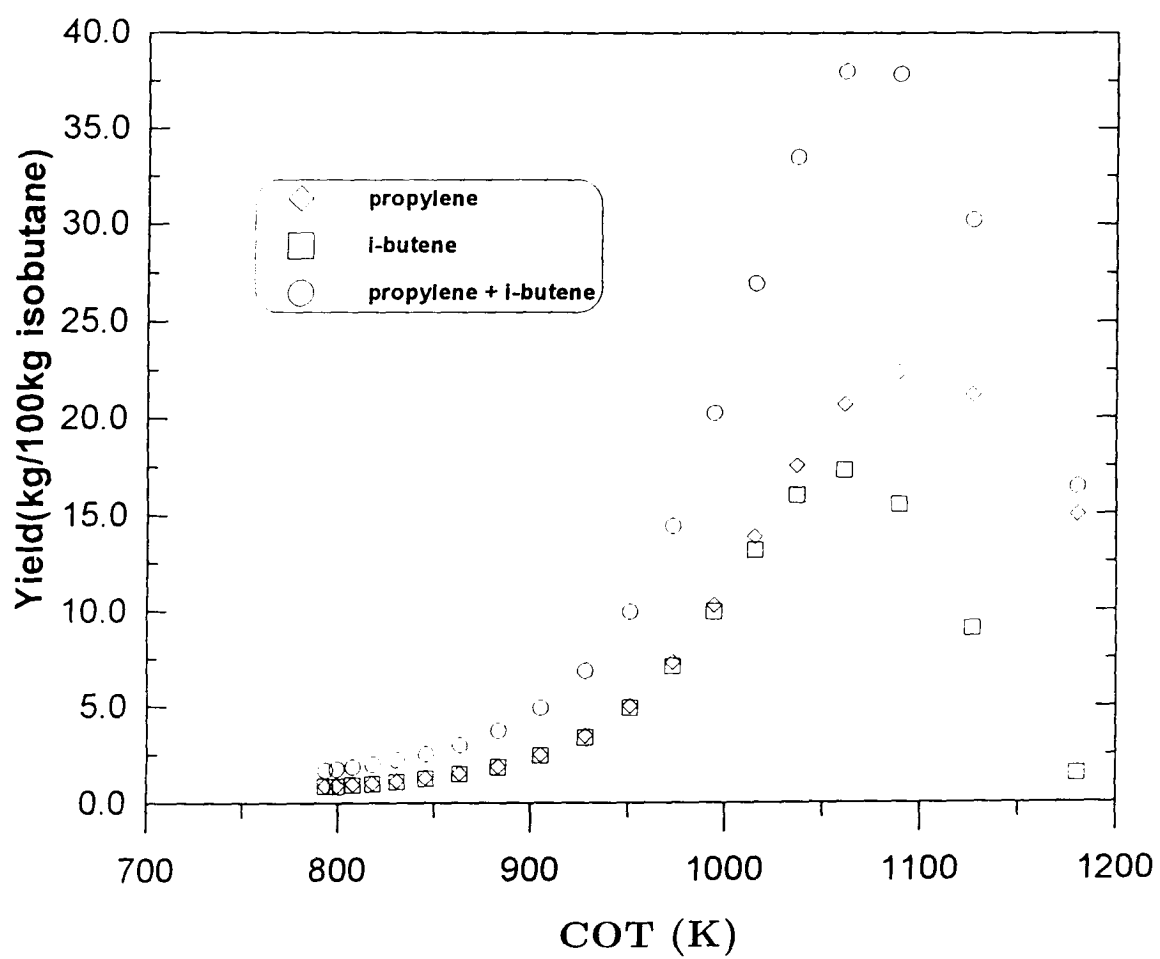


圖 5-3、 丙烯與異丁烯產率對 COT 變化關係圖

表 5-2、異丁烷裂解爐之丙烯/丁二烯產率變化

(裂解爐操作條件：入料溫度= 940 K ，異丁烷質量流率= 0.85 Kg/s

稀釋蒸汽比= 0.4 ，爐膛有效溫度= 1285K，改變總進料壓力)

CIP (atm)	COT (K)	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> CONVERSION	COP (kPa)	Yield C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Yield i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
2.5	1082.9	0.679	112.0	22.059	16.597
3.0	1075.0	0.748	210.3	21.570	16.623
3.5	1073.1	0.793	277.3	20.386	16.236
4.0	1073.1	0.832	340.7	18.806	15.575
4.5	1074.4	0.865	399.2	17.014	14.668
5.0	1076.6	0.893	455.3	15.090	13.562
5.5	1079.5	0.917	510.2	13.074	12.275
6.0	1082.9	0.938	566.0	10.993	10.829

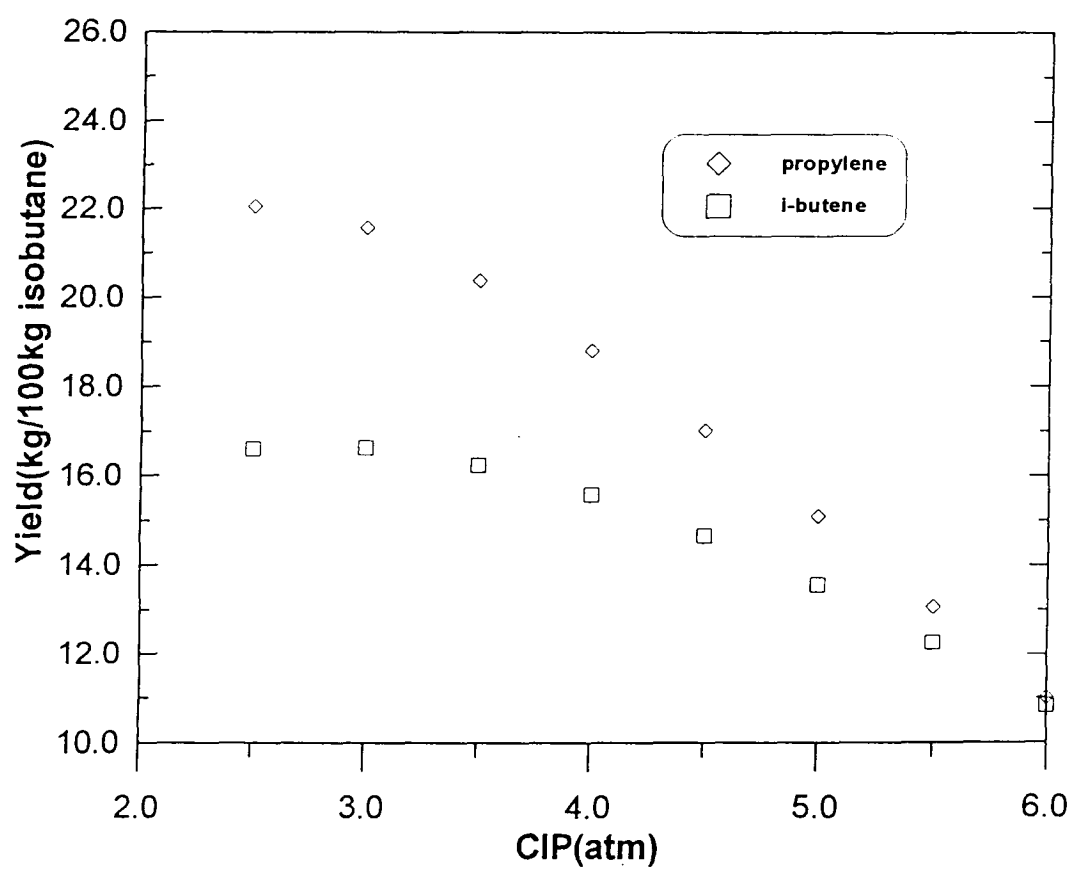


圖 5-4、 丙烯與異丁烯產率對總進料壓力之關係圖

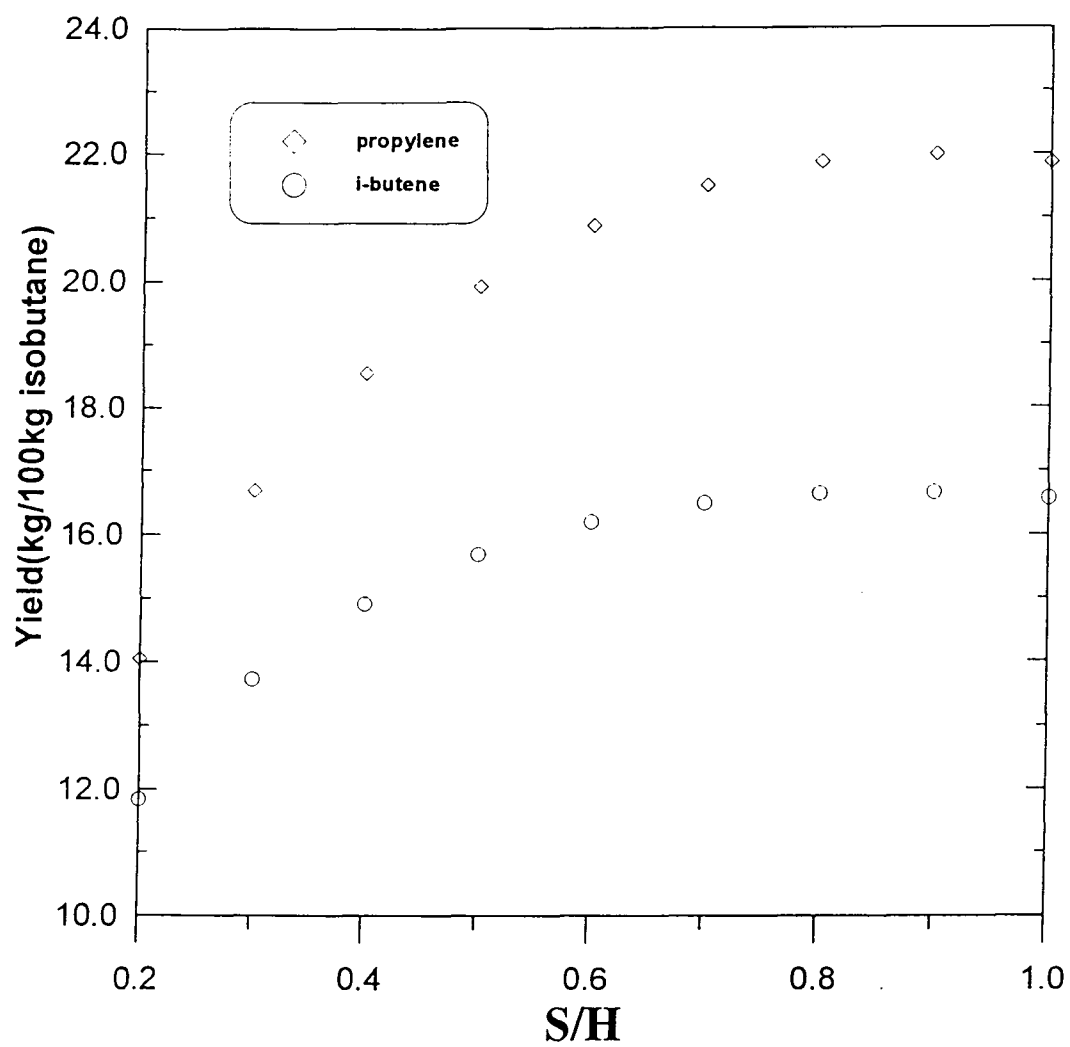


圖 5-5、 丙烯與異丁烯產率對 S/H 之變化關係圖

利用第四章之異丁烷裂解爐數學模式，配合電腦程式(見附錄一)在不同操作情況下，模擬出的結果列於表 5-5。POLYMATH 統計軟體對於丙烯之產率與裂解操作變數的定量關係其結果如下(參見圖 5-6 及圖 5-7)：

$$Y_{C_3H_6} = 119.959(COT/1000)^{-21.8809} (S/H)^{0.134539} (COP/101.325)^{-0.202305}$$

POLYMATH 統計軟體對於丁二烯之產率與裂解操作變數的定量關係其結果如下(參見圖 5-8 及圖 5-9)：

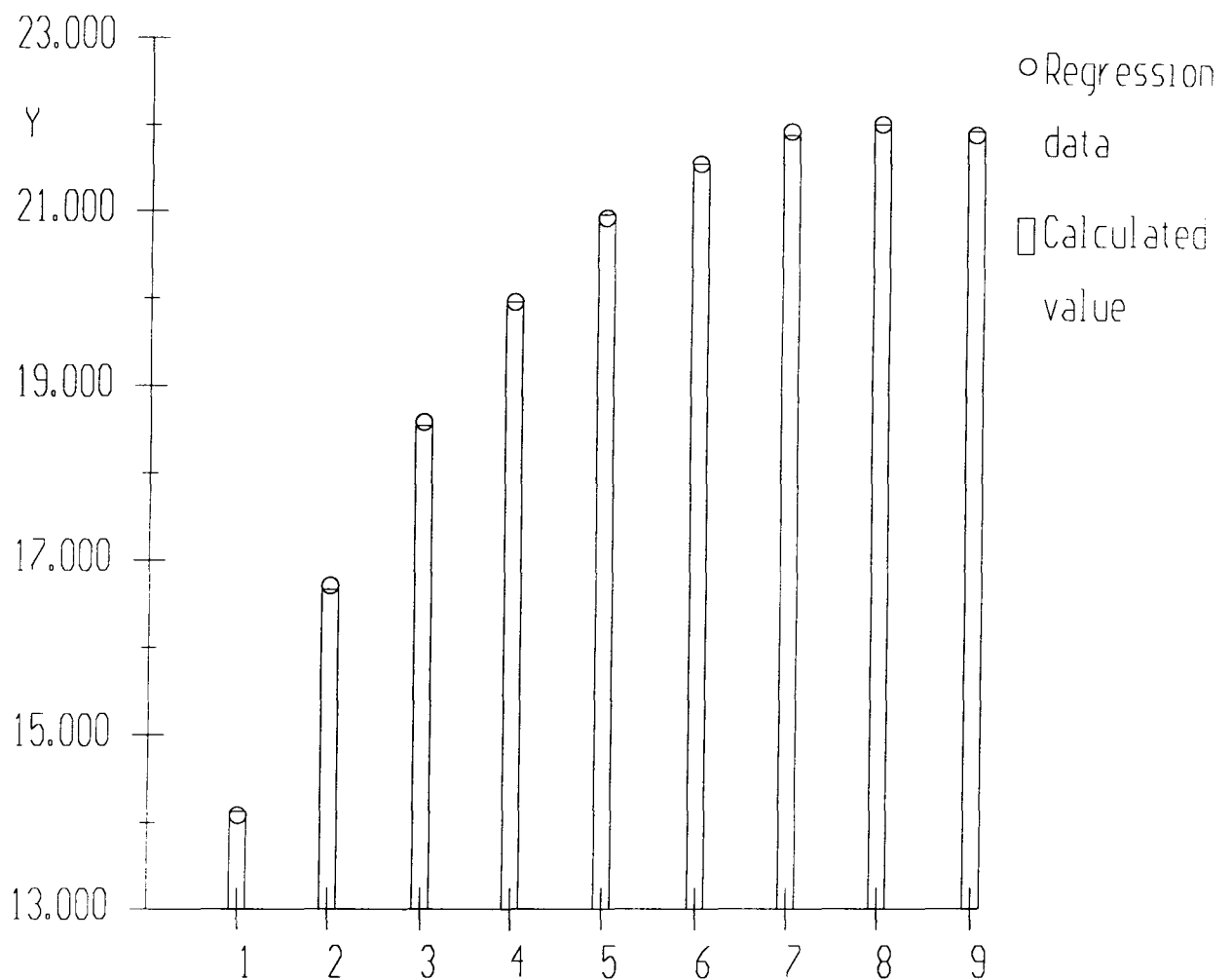
$$Y_{i-C_4H_8} = 167.673(COT/1000)^{-26.5035} (S/H)^{-0.00733066} (COP/101.325)^{-0.377886}$$



**表 5-3、異丁烷裂解爐之丙烯/丁二烯產率變化**

(裂解爐操作條件：入料溫度= 940 K，異丁烷質量流率= 0.85 kg/s，  
爐膛有效溫度= 1285 K，進料總壓力= 4.0 atm，改變稀釋蒸汽比)

S/H	COT (K)	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> CONVERSION	COP (kPa)	Yield C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Yield i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
0.2	1085.3	0.915	360.8	14.056	11.838
0.3	1080.1	0.880	350.7	16.682	13.726
0.4	1077.0	0.846	340.2	18.543	14.911
0.5	1075.3	0.814	326.5	19.923	15.697
0.6	1074.6	0.783	310.5	20.879	16.195
0.7	1074.8	0.754	293.1	21.508	16.493
0.8	1075.8	0.724	268.6	21.879	16.635
0.9	1077.1	0.697	248.0	21.990	16.659
1.0	1079.7	0.663	209.4	21.875	16.573



Model:  $Y = k * (X1/1000)^{\alpha} * (X2/0.4)^{\beta} * (X3/101.325)^{\gamma}$

$k = 119.959$

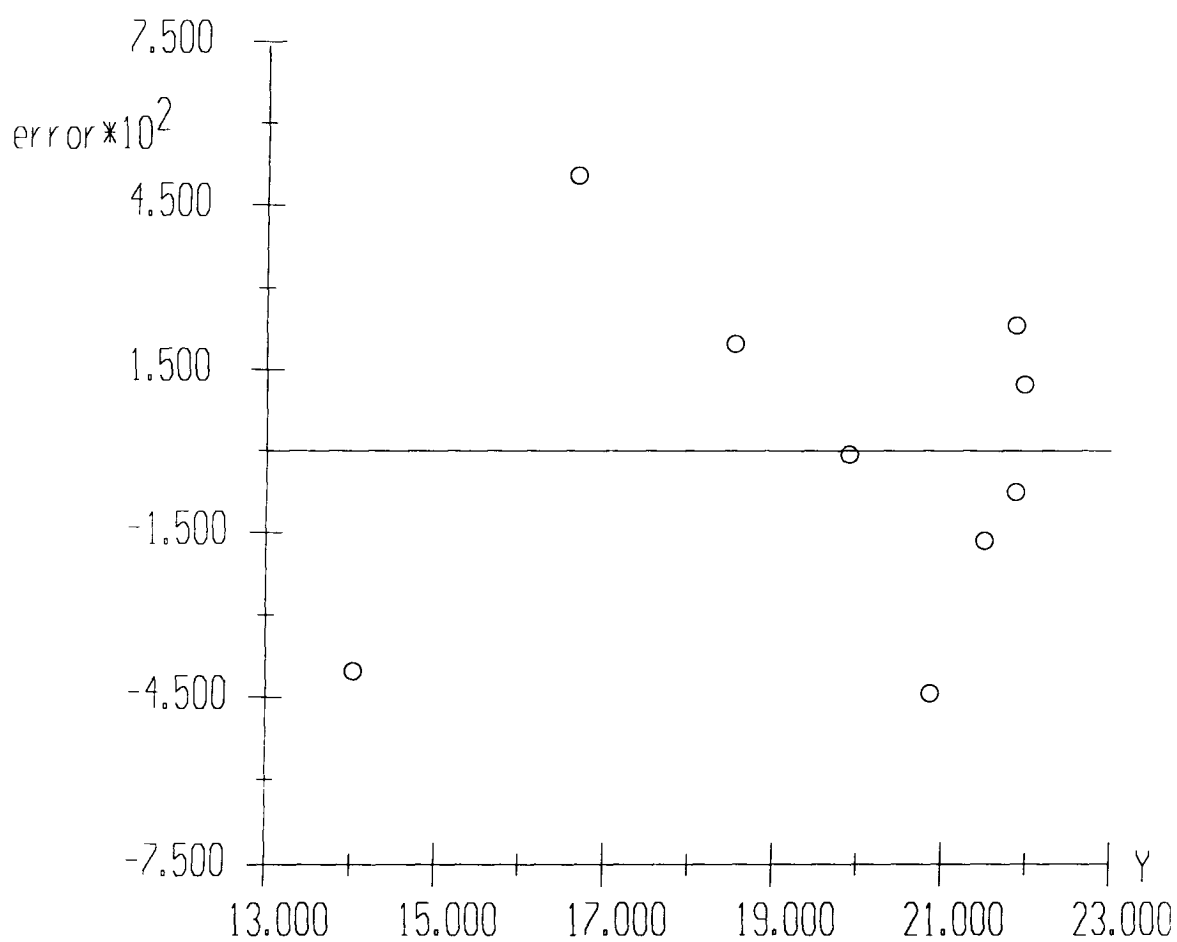
$\beta = 0.134539$

$\alpha = -21.8809$

$\gamma = -0.202305$

4 positive residuals, 5 negative residuals. Sum of squares = 0.00755837

圖 5-6、丙烯多變量模式迴歸數據圖

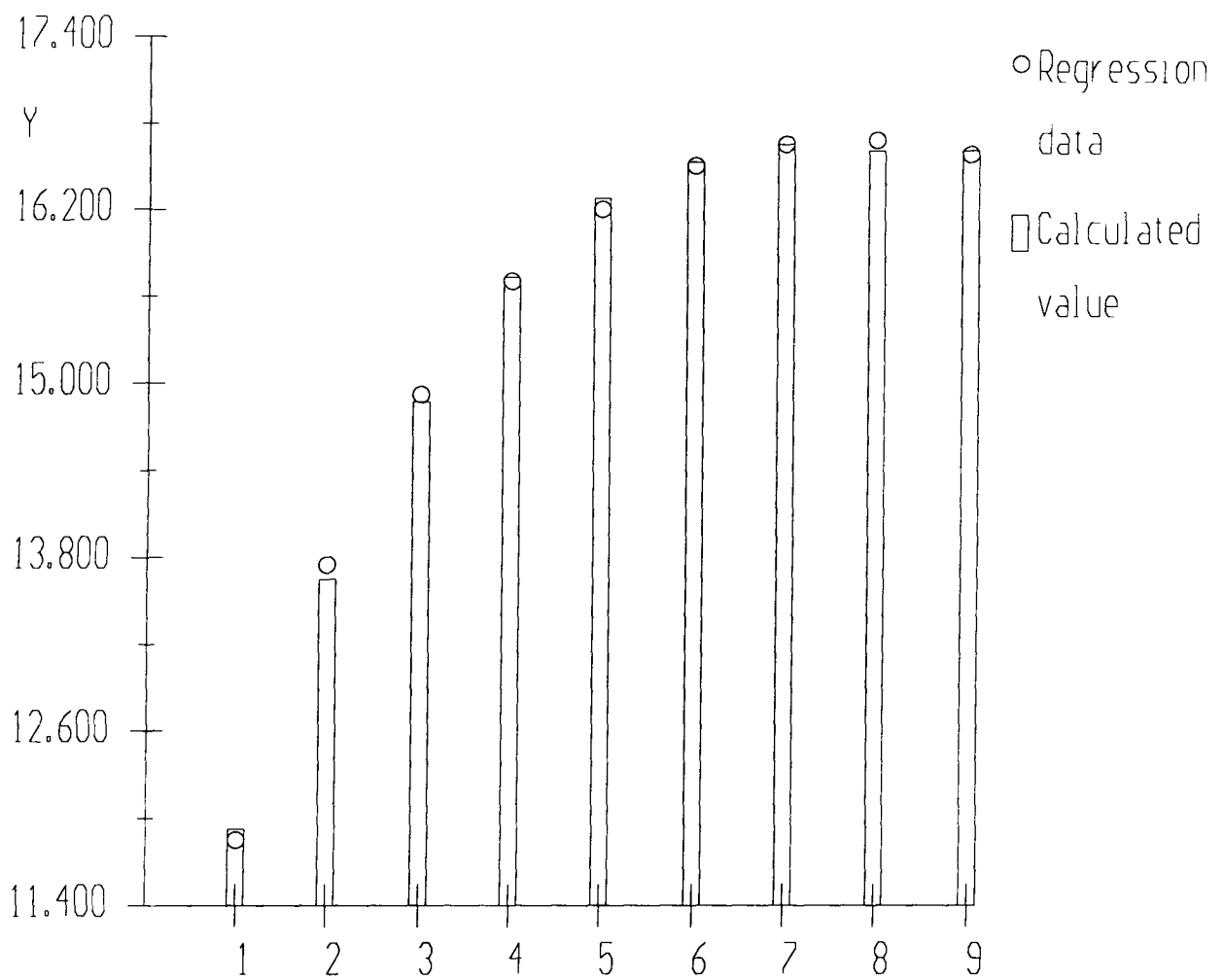


$$\text{error} = Y - (k * (X1/1000)^\alpha * (X2/0.4)^\beta * (X3/101.325)^\gamma)$$

$$k = 119.959 \quad \beta = 0.134539$$

$$\alpha = -21.8809 \quad \gamma = -0.202305$$

圖 5-7、丙烯多變量模式殘值圖



Model:  $Y = k * (X1/1000)^{\alpha} * (X2/0.4)^{\beta} * (X3/101.325)^{\gamma}$

$k = 167.673$

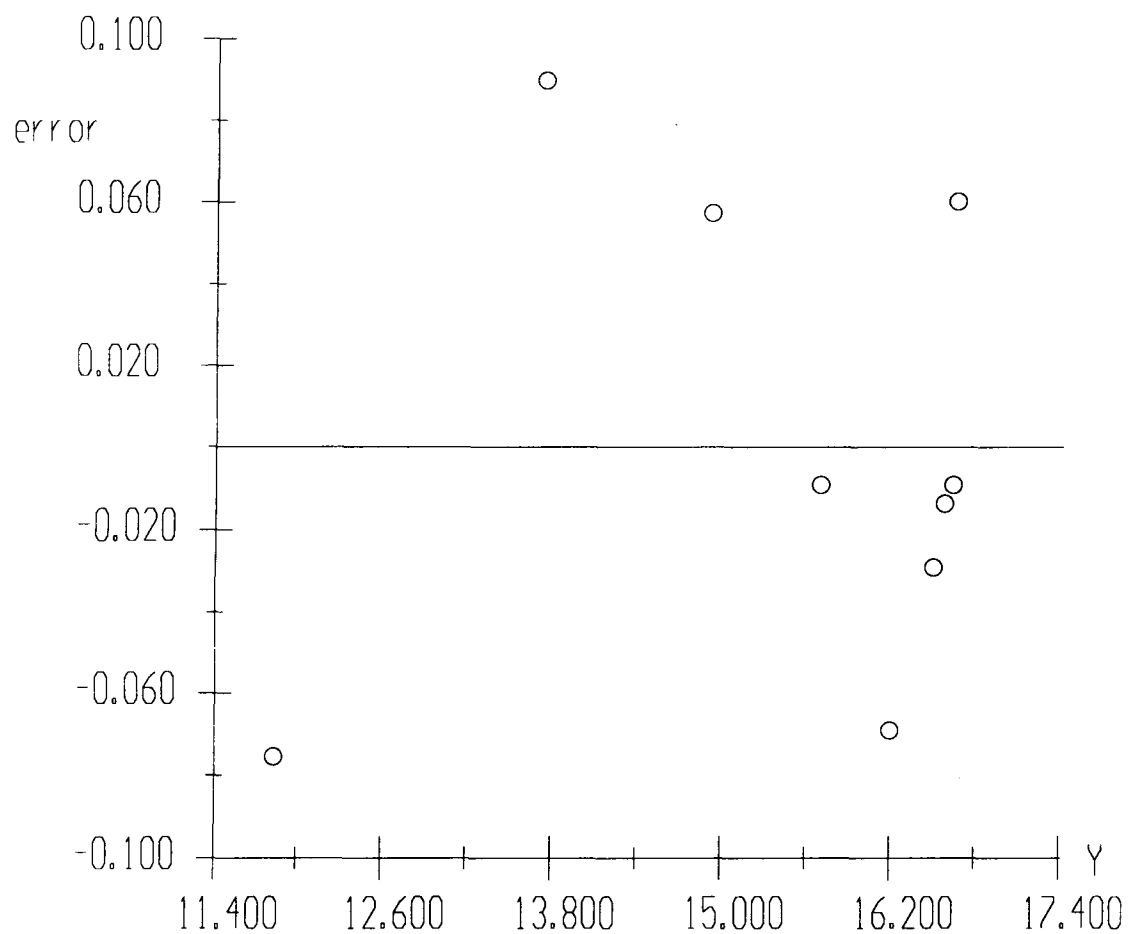
$\beta = -0.00733075$

$\alpha = -26.5035$

$\gamma = -0.377886$

3 positive residuals, 6 negative residuals. Sum of squares = 0.0265772

圖 5-8、丁二烯多變量模式迴歸數據圖



$$\text{error} = Y - (k \cdot (X_1/1000)^\alpha \cdot (X_2/0.4)^\beta \cdot (X_3/101.325)^\gamma)$$

$$k = 167.673 \quad \beta = -0.00733075$$

$$\alpha = -26.5035 \quad \gamma = -0.377886$$

圖 5-9、丁二烯多變量模式殘值圖

## 第六章 結論與建議

- 一、據 World Refining Business Digest (May,1999)指出，美國加州已決定 2003 年禁止在汽油中添加辛烷值提升劑甲基第三丁基醚 (MTBE)，接下來就有許多問題發生，如果美國環保署(EPA)同意加州這一項措施，那麼煉油廠如何提供同樣規範的汽油？汽油價格是否會提高？用以替代 MTBE 的乙醇(酒精)的供應量是否足夠需要？由乙醇的揮發性高,吸水率更高，煉油廠如何來配汽油呢？加州禁止用 MTBE 以後，是否會在美國或世界引起骨牌效應？歐洲方面的人士認為那是地下儲槽洩漏的問題，元兇不是 MTBE。歐洲原訂自 2000 年至 2005 年強制限制汽油中的苯含量(芳香烴到 2000 年減少至 42% ，2005 年減少至 35%)及硫含量，以 MTBE 來補辛烷值的不足，所以到 2005 年需再增加 1.5 百萬公噸的 MTBE 供應(總需求為 4 百萬公噸)。目前全世界 MTBE 的需求量為 428,000 桶/天(1998)，503,000 桶/天(1998)，其中美國消費 53%，製造 40%。美國、中東及亞洲的製造者會受到極大的衝極擊，他們必須尋求 MTBE 的其他用途。例如將原料異丁烯轉化成烷化油或異辛烷為主要去路，製造廠商也可以將設備改變，用以製造 ETBE(乙基第三丁基醚)。利用 MTBE 的溶解性，可用在醫藥、農業、及其他的化學製程，譬如萃取、結晶、或聚合。
- 二、熱裂解技術是目前石化工業產製烯烴最主要的方法，有鑑於丙烯、異丁烯市場需求日漸殷切，而一般以輕油為原料的裂解工廠，由於生產的目的產物不同，所以丙烯、異丁烯的產量相當有限，無法滿足對丙烯、異丁烯的特殊需求。

- 三、本研究以異丁烷為裂解原料，進行丙烯、異丁烯的聯產以滿足市場需求。藉由一套數學模式提出，從異丁烷的裂解反應動力學、管式反應器質量、能量結算微分方程與機械能守恆的壓力降微分方程的建立，到程式撰寫，以期對異丁烷裂解產物分佈做合理的預測。
- 四、影響裂解爐出口產物分佈的操作變數雖多，但其中最重要的變數，仍是裂解爐出口溫度(COT)。其它影響主產物產率的變數尚有異丁烷質量流率、碳氫化合物裂解進料溫度、稀釋蒸汽與碳氫化合物裂解進料比 (S/H)、裂解爐出口壓力(COP)等。此研究擬考慮 COT、S/H 與 COP 三個操作變數,利用迴歸分析建立產率與系統操作變數的定量關係。
- 五、由模擬結果看出，當裂解爐其它操作條件固定時，COT 設定點的控制相當重要。設定不當如 COT 太低，則轉化率低產率低，不符合產能要求；若 COT 設定太高，雖然轉化率高但主產物的產率不增反減，不僅浪費原料也徒增能源的耗損。藉由 COT 的適當調整，可以調節丙烯與異丁烯的產量比，以應市場需求的變化。
- 六、裂解爐操作的適當與否，除了直接影響產品分佈之外，亦對裂解爐操作周期(run length)有所影響。儘管裂解進料為輕質進料的異丁烷，且在適當的裂解操作條件，但隨著裂解時間的增加，無可避免的會在爐管內壁發生積碳結焦的現象。由於管壁的結焦造成熱傳速率的降低、COT 下降，為維持 COT 固定以使產品分佈在最佳情況，勢必提高裂解爐膛溫度，增加燃料燃燒速率，造成爐管外管壁溫度上昇惡性循環的結果，使裂解爐操作周期縮短影響產能。此外，由於管壁結焦，造成管徑縮小產生

高壓降，在出口壓力固定時 勢必提高入口總壓力。因此，造成  
烴類分壓的上升，不利於烯烴產物的生成。

七、對異丁烷裂解操作周期的預測，除了數學模式外,還必須配合異  
丁烷結焦動力學模式，以爐管外壁所能忍受的最高溫度為操作  
極限，預測裂解操作天數。由於有關異丁烷結焦動力學文獻並  
未尋獲，因此無法對異丁烷操作周期的預測做進一步的研究。

八、國內目前 LNG 有逐漸取代 LPG 成為家庭能源供應者，由於 LPG  
主要組成為丙烷、異丁烷及正丁烷，以 LPG 做為裂解進料轉化  
成高價值的石化原料，似乎是可行之道。本研究提出異丁烷裂  
解的數學模式，對於 LPG 三成分的混合共裂(co-cracking)，若  
能提出丙烷、異丁烷與正丁烷三者混合共裂的動力學模式，發  
展 LPG 裂解數學模式預測 LPG 產物分佈是可以期待的。

九、熱裂工場在裂解反應後的驟冷、壓縮、乾燥、冷凍與分離等物  
理性的單元操作，可藉製程模擬軟體做程序合成與設計。電腦  
輔助設計(CAD)可說是工業設計上節省成本的一大利器，一套  
好的電腦輔助設計軟體，其中含有龐大的熱物性資料庫。藉由  
電腦輔助設計軟體的幫助，我們常能達到事半功倍的效果，目  
前在煉油/石化工業上較常用的軟體有：CHEMCAD、PRO II、  
ASPEN PLUS 等。



## 誌謝

感謝行政院國家科學委員會與中國石油公司「石油暨石化產業科技學術合作」提供研究經費，俾使此計畫得以順利完成。

## 参考文献

- [1] Albright, L.F., B.L. Crynes and W.H. Corcoran, Pyrolysis : Theory and Industrial Practice, Academic Press, New York, p.69 (1983).
- [2] Bird, R.B., W.E. Stewart and E.N. Lightfoot, Transport Phenomena, John Wiley and Sons, Inc., New York, p.23 (1960).
- [3] Brinkmeyer, F.M., et al., “Process Boasts 95% Selectivity for LPG”, Oil Gas J., 81(13), p.75 (1983).
- [4] Cutlip, M.B., Department of Chemical Engineering, Box U-222, University of Connecticut, Storrs, CT 06269-3222, USA, (1999). (mcutlip@uconnvm.uconn.edu).
- [5] Froment, G.F., “Kinetics and Reactor Design in the Thermal Cracking for Olefins Production”, Chem. Eng. Sci., 47, p.2163 (1992).
- [6] Howell, J.R., A Catalog of Radiation Configuration Factors, McGraw-Hill, New York (1982).
- [7] Kahaner, D., C.Moler and S. Nash, Numerical Methods and Software, Prentice Hall, New Jersey, p.295 (1989).
- [8] Nekrasov, B.B, Hydraulics, Peace Publishers, Moscow (1969).
- [9] Pujado, P.R., et al., “LPG--A Direct Source of C3-C5 Olefins”, Oil Gas J., 81 (13), p.71 (1983).
- [10] Reid, R.C., J.M. Prausnitz and B.E. Poling, The Properties of Gases and Liquids, 4th ed., McGraw-Hill, p.658 (1988).
- [11] Shacham, M. and N. Brauner, “Correlation and Overcorrelation of Heterogeneous Reaction Rate Data”, Chem. Eng. Edu., Winter, 22 (1995).
- [12] Sundaram, K.M. and G.F. Froment, “Modeling of Thermal Cracking

Kinetics-I Cracking of Ethane, Propane and Their Mixtures”, Chem. Eng. Sci., 32, p.601 (1977).

[13]Sundaram, K.M. and G.F. Froment, “Modeling of Thermal Cracking Kinetics-II Cracking of iso-Butane,of n-Butane and of Mixture Ethane-Propane-n-Butane”, Chem. Eng. Sci., 32, p.609 (1977).

[14]Thomas, J.H., “ MTBE: Its Impact and Promise”, Hydrocarbon Processing, May, 66-G (1994).

[15]Wilke, C.R., J. Chem. Physics, 18, p.517 (1950).

[16]楊鴻銘等，”正丁烯異構化製程研究”，石油季刊，民國八十三年，  
30 卷 4 期。

# 附 錄 一

## 「異丁烷裂解」電腦程式

```

C-
C- MATHEMATICAL MODELING ON ISOBUTANE PYROLYSIS,
C- THIS PROGRAM PREDICTS THE YIELD PATTERN FROM AN ISOBUTANE C
C- RACKER.
C-
  EXTERNAL F,F1
  PARAMETER(N=15,NROOT=0,MINT=3,LW=N*N+17*N+2*NROOT+204,LIW
=N+21)
  COMMON B,C,D,E,S,R,A,EH,SUM,RECHET,Q,G,FR,RATE(15)
  REAL Y(N),W(LW)
  INTEGER IW(LIW)
  REAL KT,HEAT(15),HEATF(14),VISC(14),CONDC(14),MWT(14),
$ X(14),CP(14),LENNARD(14),JONES(14),Z(13),
$ SPX(100),SPF(100),SPB(100),SPC(100),SPD(100)
  DATA MWT/16.E-3,26.E-3,28.E-3,30.E-3,40.E-3,42.E-3,44.E-3,54.E-3,
$ 56.E-3,56.E-3,58.E-3,2.E-3,78.E-3,18.E-3/
  DATA LENNARD/148.6,231.8,224.7,215.7,302.6,298.9,237.1,327.3,
$ 321.1,335.4,330.1,59.7,412.3,809.1/
  DATA JONES/3.758,4.033,4.163,4.443,4.585,4.678,5.118,5.085,
$ 5.219,5.182,5.278,2.827,5.349,2.641/
  OPEN(5,FILE='PP3.DAT')
  OPEN(6,FILE='PP4.DAT')

  TG=1300.

C-
C- SET REQUESTED RELATIVE ACCURACY
C-
  EPS=1.E-5
C-
C- SET INITIAL POINT
C-
  T=0.
  TOUT=T
C-
C- SET PURE RELATIVE ERROR
C-
  EWT=0.
C-
C- SET PARAMETER VALUE
C-
  MSTATE=1
C-----
C- SET INITIAL CONDITIONS:
C- Y(I):Y(1)~Y(12) EXPRESS SPECIES MOLAR FLOW RATE(MOL/S)
C- Y(1)=CH4,Y(2)=C2H2,Y(3)=C2H4,Y(4)=C2H6,Y(5)=C3H4,Y(6)=C3H6,Y(7)=C3H8
C- Y(8)=C4H6,Y(9)=i-C4H8,Y(10)=2-C4H10,Y(11)=i-C4H10,Y(12)=H2,Y(13)=C6H6
C- Y(14)=PYROLYSIS TEMPERATURE, Y(15)=TOTAL PRESSURE
C- ISOBUTANE FEEDSTOCK(MASS,MOLAR RATE):3060(KG/HR)=0.85(KG/S)=14.
65517(MOL/S)
C- DILUTION RATIO S/O=0.5, STEAM H2O=0.85*0.4=0.34(KG/S)=18.88889(MOL/S)
C-----
  FLOW=0.85
  FLOW1=FLOW*1000./58.
  Y(1)=0.
  Y(2)=0.
  Y(3)=0.
  Y(4)=0.
  Y(5)=0.

```

```

Y(6)=0.
Y(7)=0.
Y(8)=0.
Y(9)=0.
Y(10)=0.
Y(11)=FLOW1
Y(12)=0.
Y(13)=0.
Y(14)=940.
Y(15)=3.0*101325.
C-
C- ISOBUTANE CONVERSION
C-
10  CONV=(FLOW1-Y(11))/FLOW1
C-
C- COMPONENT YIELD(KG/100KG ISOBUTANE)
C-
DO 15 I=1,13
15  Z(I)=Y(I)*MWT(I)/FLOW*100.
    STEAM=0.5
    STEAMMOL=STEAM*FLOW*1000./18.
    SUM=0.0
    DO 20 I=1,13
20  SUM=SUM+Y(I)
    SUM=SUM+STEAMMOL
    DO 25 I=1,13
25  X(I)=Y(I)/SUM
    X(14)=STEAMMOL/SUM
C-
C- USE ADAPTIVE SIMPSON'S RULE TO CALCULATE COMPONENT HEAT FO
RMATION
C- AT PYROLYSIS TEMPERATURE
C-
DO 30 I=1,14
    READ(5,*) B,C,D,E,S
    CP(I)=B+C*Y(14)+D*Y(14)**2+E*Y(14)**3
    CALL SIMP(F1,298.15,Y(14),1.E-6,ANS,ERROR,AREA,IFLAG)
30  HEATF(I)=S+ANS
    REWIND 5
C-
C- CALCULATE REACTION HEAT
C-
HEAT(1)=HEATF(9)+HEATF(12)-HEATF(11)
HEAT(2)=HEATF(11)-HEATF(9)-HEATF(12)
HEAT(3)=HEATF(6)+HEATF(1)-HEATF(11)
HEAT(4)=HEATF(10)+HEATF(4)-HEATF(11)-HEATF(3)
HEAT(5)=3*HEATF(3)-2*HEATF(6)
HEAT(6)=HEATF(2)+HEATF(1)-HEATF(6)
HEAT(7)=HEATF(6)-HEATF(1)-HEATF(2)
HEAT(8)=HEATF(3)+HEATF(1)-HEATF(6)-HEATF(12)
HEAT(9)=HEATF(7)+HEATF(1)-2*HEATF(4)
HEAT(10)=HEATF(3)+HEATF(12)-HEATF(4)
HEAT(11)=HEATF(4)-HEATF(3)-HEATF(12)
HEAT(12)=HEATF(8)-HEATF(2)-HEATF(3)
HEAT(13)=HEATF(5)+HEATF(1)-HEATF(9)
HEAT(14)=0.667*HEATF(13)+2*HEATF(12)-HEATF(10)
HEAT(15)=HEATF(13)+HEATF(12)-2*HEATF(5)
C-

```

```

C- CALCULATE COMPONENT VISCOSITY CONDUCTIVITY
C-
  R=8.314
  N1=79
  DO 35 I=1,N1
35  READ(6,*) SPX(I),SPF(I)
  REWIND 6
  CALL SPCOEF(N1,SPX,SPF,SPB,SPC,SPD,IFLAG)
  IF(IFLAG.EQ.0) GOTO 45
  WRITE(*,1) IFLAG
1  FORMAT(3X,'IFLAG=',I3,5X,'ERROR IN DATA')
  STOP
45  DO 50 I=1,14
  T1=Y(14)/LENNARD(I)
  CALL SVALUE(N1,SPX,SPF,SPB,SPC,SPD,T1,INTRS,SP,IFLAG)
  VISC(I)=2.6693E-6*SQRT(MWT(I)*1000.*Y(14))/SP/JONES(I)**2
50  CONDC(I)=(CP(I)+1.25*R)*VISC(I)/MWT(I)
C-
C- CALCULATE MIXTURE VISCOSITY, CONDUCTIVITY
C-
  NC=14
  VISCM=VISMIX(VISC,MWT,X,NC)
  CONDCM=CONDMIX(CONDC,VISC,MWT,X,NC)
C-
C- INPUT REACTOR PAPAMETERS
C-
  PI=3.1415926
  E1=0.9
  SIGMA=5.672E-8
  PITCH=0.4
  DI=0.116
  DO=0.132
  KT=10.738+0.0242*Y(14)
  TT=0.008
C-
C- ITERATIVE CALCULATION FOR HEAT FLUX
C-
  A=3.14159*0.058*0.058
  G=FLOW*(1+STEAM)/A
  REF=G*DI/VISCM
  CPM=0.
  DO 55 I=1,14
55  CPM=CPM+X(I)*CP(I)
  PRF=CPM/(CPM+1.25*R)
  C1=PITCH/DO
  C2=SQRT(C1*C1-1.)
  OMEGA=C1+ATAN(C2)-C2
  PHI=1./(1./E1-1.+PI/(2.*OMEGA))
  TO=1150.
60  TOLD=TO
  DQDA=SIGMA*PHI*(TG**4-TO**4)
  HI=0.023*(CONDCM/DI)*REF**(0.8)*PRF**(0.4)
  TI=DQDA/(HI*(DI/DO))+Y(14)
  TO=TI+TT*DQDA/KT
  IF(ABS(1.0-(TO/TOLD)).LE.EPS) THEN
  Q=DQDA*DO/DI
  ELSE
  GOTO 60

```

```

ENDIF
C- EH=  $\sum F_j C_{pj}$ 
C-   EH=0.
      DO 65 I=1,13
65   EH=EH+Y(I)*CP(I)
      EH=EH+STEAMMOL*(32.24+1.924E-3*Y(14)+1.055E-5*Y(14)**2
$ -3.6E-9*Y(14)**3)
C-
C- RATE EQUATIONS
C-
      RATE(1)=3.046E11*EXP(-227610./R/Y(14))*Y(11)*Y(15)/SUM/R/Y(14)

      RATE(2)=2.744E3*EXP(-112508./R/Y(14))*Y(9)*Y(12)*(Y(15)/SUM/R/
$ Y(14))**2

      RATE(3)=4.245E11*EXP(-227735./R/Y(14))*Y(11)*Y(15)/SUM/R/Y(14)

      RATE(4)=7.32E5*EXP(-126524./R/Y(14))*Y(11)*Y(3)*(Y(15)/SUM/R/
$ Y(14))**2

      RATE(5)=1.514E11*EXP(-233467./R/Y(14))*Y(6)*Y(15)/SUM/R/Y(14)

      RATE(6)=3.794E11*EXP(-248488./R/Y(14))*Y(6)*Y(15)/SUM/R/Y(14)

      RATE(7)=1.986E4*EXP(-122299./R/Y(14))*Y(1)*Y(2)*(Y(15)/SUM/R/
$ Y(14))**2

      RATE(8)=5.77E6*EXP(-146440./R/Y(14))*Y(6)*Y(12)*(Y(15)/SUM/R/
$ Y(14))**2

      RATE(9)=3.75E12*EXP(-273006./R/Y(14))*Y(4)*Y(15)/SUM/R/Y(14)

      RATE(10)=4.652E13*EXP(-272839./R/Y(14))*Y(4)*Y(15)/SUM/R/Y(14)

      RATE(11)=8.489E5*EXP(-136525./R/Y(14))*Y(3)*Y(12)*(Y(15)/SUM/R/
$ Y(14))**2

      RATE(12)=1.026E9*EXP(-172632./R/Y(14))*Y(2)*Y(3)*(Y(15)/SUM/R/
$ Y(14))**2

      RATE(13)=6.374E15*EXP(-309616./R/Y(14))*Y(9)*Y(15)/SUM/R/Y(14)

      RATE(14)=2.559E7*EXP(-136147./R/Y(14))*Y(10)*Y(15)/SUM/R/Y(14)

      RATE(15)=3.504E4*EXP(-60668./R/Y(14))*Y(5)*Y(15)/SUM/R/Y(14)
C-
C- RECHET=  $\sum (-\Delta H_i) R_i$ 
C-
      RECHET=0.
      DO 70 I=1,15
70   RECHET=RECHET+HEAT(I)*RATE(I)

      RB=0.178
      IF((TOUT.LE.9.).OR.(TOUT.GE.9.55.AND.TOUT.LE.18.55).OR.(TOUT.GE.
$ 19.1.AND.TOUT.LE.28.1).OR.(TOUT.GE.28.65.AND.TOUT.LE.37.65).OR.
$ (TOUT.GE.38.2.AND.TOUT.LE.47.2).OR.(TOUT.GE.47.75.AND.TOUT.LE.

```

```

$ 56.75).OR.(TOUT.GE.57.3.AND.TOUT.LE.66.3).OR.(TOUT.GE.66.85.AND.
$ TOUT.LE.75.)) THEN
  FR=0.092/DI*REF**(-0.2)
  ELSE
  FR=0.092/DI*REF**(-0.2)+(0.0227*RB+0.0847*DI)/RB**2
  ENDIF
C-
C- FLOW VELOCITY
C-
  V=R*Y(14)*SUM/A/Y(15)

  CALL SDRIV2(N,T,Y,F,TOUT,MSTATE,NROOT,EPS,EWT,MINT,W,LW,IW,LI
W,F)
  IF(MSTATE.GT.2) STOP
  TOUT=TOUT+0.1
  IF(TOUT.LE.75.) THEN
  WRITE(*,2) TOUT,CONV,(Z(I),I=1,13),Y(14),Y(15),SUM,V,Q,TO,TI
2  FORMAT(3X,F5.1,2X,F5.3,13(F7.3,3X),F6.1,3X,F9.1,2X,F7.2,3X,F7.2,
$ 3X,F8.1,2X,F6.1,2X,F6.1)
  GOTO 10
  ENDIF
  END

  SUBROUTINE F(Y,YP)
  COMMON B,C,D,E,S,R,A,EH,SUM,RECHET,Q,G,FR,RATE(15)
  REAL Y(*),YP(*)
C-
C- MASS BALANCE DIFFERENTIAL EQUATIONS
C-
  YP(1)=(RATE(3)+RATE(6)-RATE(7)+RATE(8)+RATE(9)+RATE(13))*A
  YP(2)=(RATE(6)-RATE(7)-RATE(12))*A
  YP(3)=(-RATE(4)+3*RATE(5)+RATE(8)+RATE(10)-RATE(11)-RATE(12))*A
  YP(4)=(RATE(4)-2*RATE(9)-RATE(10)+RATE(11))*A
  YP(5)=(RATE(13)-2*RATE(15))*A
  YP(6)=(RATE(3)-2*RATE(5)-RATE(6)+RATE(7)-RATE(8))*A
  YP(7)=RATE(9)*A
  YP(8)=RATE(12)*A
  YP(9)=(RATE(1)-RATE(2)-RATE(13))*A
  YP(10)=(RATE(4)-RATE(14))*A
  YP(11)=(-RATE(1)+RATE(2)-RATE(3)-RATE(4))*A
  YP(12)=(RATE(1)-RATE(2)-RATE(8)+RATE(10)-RATE(11)+2*RATE(14)
$ +RATE(15))*A
  YP(13)=(0.667*RATE(14)+RATE(15))*A
C-
C- ENERAGY BALANCE DIFFERENTIAL EQUATION
C-

```



```

      YP(14)=(3.14159*0.116*Q-A*RECHET)/EH

      SUM1=0.0
      DO 10 I=1,13
10    SUM1=SUM1+YP(I)

C-
C- PRESSURE DROP DIFFERENTIAL EQUATION
C-
      YP(15)=(SUM1/G/A+(YP(14)/Y(14)+FR)*SUM/G/A)/(SUM/G/A/Y(15)-
$ Y(15)/G/G/R/Y(14))
      RETURN
      END

      FUNCTION F1(X)
      COMMON B,C,D,E,S,R,A,EH,SUM,RECHET,Q,G,FR,RATE(15)
      F1=B+C*X+D*X*X+E*X*X*X
      RETURN
      END

C-
C- SUBPROGRAM: CALCULATION OF MIXTURE VISCOSITY
C-
      FUNCTION VISMIX(VISC,MWT,X,NC)
      REAL*4 VISC(NC),MWT(NC),X(NC)
      VISMIX=0.
      DO 10 I=1,NC
      SUM=0.
      DO 20 J=1,NC
      PHI=(1+SQRT(VISC(I)/VISC(J)))*(MWT(J)/MWT(I))**0.25)**2/
$ SQRT(8.*(1+MWT(I)/MWT(J)))
20    SUM=SUM+X(J)*PHI
10    VISMIX=VISMIX+VISC(I)*X(I)/SUM
      RETURN
      END

C-
C- SUBPROGRAM: CALCULATION OF MIXTURE THERMAL CONDUCTIVITY
C-
      FUNCTION CONDMIX(CONDC,VISC,MWT,X,NC)
      REAL*4 CONDC(NC),VISC(NC),MWT(NC),X(NC)
      CONDMIX=0.
      DO 10 I=1,NC
      SUM=0.
      DO 20 J=1,NC
      PHI=(1+SQRT(VISC(I)/VISC(J)))*(MWT(J)/MWT(I))**0.25)**2/
$ SQRT(8.*(1+MWT(I)/MWT(J)))
20    SUM=SUM+X(J)*PHI
10    CONDMIX=CONDMIX+CONDC(I)*X(I)/SUM
      RETURN
      END

```

```

C
C SUBROUTINE SIMP(F,A,B,ACC,ANS,ERROR,AREA,IFLAG)
C
C SIMP IS AN ADAPTIVE, ITERATIVE CODE BASED ON SIMPSON'S RULE.
C IT IS DESIGNED TO EVALUATE THE DEFINITE INTEGRAL OF A CON-
C TINUOUS FUNCTION WITH FINITE LIMITS OF INTEGRATION.
C
C
C F - NAME OF FUNCTION WHOSE INTEGRAL IS DESIRED. THE FUNCTION
C NAME F MUST APPEAR IN AN EXTERNAL STATEMENT IN THE CALL
ING
C PROGRAM.
C A,B - LOWER AND UPPER LIMITS OF INTEGRATION.
C ANS- APPROXIMATE VALUE OF THE INTEGRAL OF F(X) FROM
C A TO B.
C AREA - APPROXIMATE VALUE OF THE INTEGRAL OF ABS(F(X))
C FROM A TO B.
C ERROR - ESTIMATED ERROR OF ANS. USER MAY WISH TO EXTRA-
C POLATE BY FORMING ANS+ERROR TO GET WHAT IS OFTEN A
C MORE ACCURATE RESULT, BUT NOT ALWAYS.
C ACC - DESIRED ACCURACY OF ANS. CODE TRIES TO MAKE
C ABS(ERROR).LE.ACC*ABS(AREA).
C IFLAG = 1 FOR NORMAL RETURN.
C = 2 IF IT IS NECESSARY TO GO TO 30 LEVELS OR
C USE A SUBINTERVAL TOO SMALL FOR MACHINE WORD
C LENGTH. ERROR MAY BE UNRELIABLE IN THIS CASE.
C = 3 IF MORE THAN 2000 FUNCTION EVALUATIONS ARE USED.
C ROUGH APPROXIMATIONS ARE USED TO COMPLETE THE
C COMPUTATIONS AND ERROR IS USUALLY UNRELIABLE.
C
C DIMENSION FV(5),LORR(30),F1T(30),F2T(30),F3T(30),DAT(30),
C * ARESTT(30),ESTT(30),EPST(30),PSUM(30)
C
C SET U TO APPROXIMATELY THE UNIT ROUND-OFF OF SPECIFIC MACHINE
C (HERE AN IBM PC COMPATIBLE)
C
C U = 1.2E-7
C
C INITIALIZE
C
C FOURU=4.0*U
C IFLAG=1
C EPS=ACC
C ERROR=0.0
C LVL=1
C LORR(LVL)=1
C PSUM(LVL)=0.0
C ALPHA=A
C DA=B-A
C AREA=0.0
C AREST=0.0
C FV(1)=F(ALPHA)
C FV(3)=F(ALPHA+0.5*DA)
C FV(5)=F(ALPHA+DA)
C KOUNT=3
C WT=DA/6.0
C EST=WT*(FV(1)+4.0*FV(3)+FV(5))
C

```

```

C 'BASIC STEP'. HAVE ESTIMATE EST OF INTEGRAL ON (ALPHA,ALPHA+DA).
C BISECT AND COMPUTE ESTIMATES ON LEFT AND RIGHT HALF INTERVAL
C
C SIMILARLY TREAT INTEGRAL OF ABS(F(X)). SUM IS BETTER VALUE FOR
C INTEGRAL AND DIFF/15.0 IS APPROXIMATELY ITS ERROR.
C
1 DX=0.5*DA
  FV(2)=F(ALPHA+0.5*DX)
  FV(4)=F(ALPHA+1.5*DX)
  KOUNT=KOUNT+2
  WT=DX/6.0
  ESTL=WT*(FV(1)+4.0*FV(2)+FV(3))
  ESTR=WT*(FV(3)+4.0*FV(4)+FV(5))
  SUM=ESTL+ESTR
  ARESTL=WT*(ABS(FV(1))+ABS(4.0*FV(2))+ABS(FV(3)))
  ARESTR=WT*(ABS(FV(3))+ABS(4.0*FV(4))+ABS(FV(5)))
  AREA=AREA+((ARESTL+ARESTR)-AREST)
  DIFF=EST-SUM
C
C IF ERROR IS ACCEPTABLE, GO TO 2. IF INTERVAL IS TOO SMALL OR
C TOO MANY LEVELS OR TOO MANY FUNCTION EVALUATIONS, SET A FLAG
C AND GO TO 2 ANYWAY.
C
  IF(ABS(DIFF).LE.EPS*ABS(AREA))GO TO 2
  IF(ABS(DX).LE.FOURU*ABS(ALPHA))GO TO 5
  IF(LVL.GE.30)GO TO 5
  IF(KOUNT.GE.2000)GO TO 6
C
C HERE TO RAISE LEVEL. STORE INFORMATION TO PROCESS RIGHT HALF
C INTERVAL LATER. INITIALIZE FOR 'BASIC STEP' SO AS TO TREAT
C LEFT HALF INTERVAL.
C
  LVL=LVL+1
  LORR(LVL)=0
  F1T(LVL)=FV(3)
  F2T(LVL)=FV(4)
  F3T(LVL)=FV(5)
  DA=DX
  DAT(LVL)=DX
  AREST=ARESTL
  ARESTT(LVL)=ARESTR
  EST=ESTL
  ESTT(LVL)=ESTR
  EPS=EPS/1.4
  EPST(LVL)=EPS
  FV(5)=FV(3)
  FV(3)=FV(2)
  GO TO 1
C
C ACCEPT APPROXIMATE INTEGRAL SUM. IF IT WAS ON A LEFT INTERVAL,
C GO TO 'MOVE RIGHT'. IF A RIGHT INTERVAL, ADD RESULTS TO FIN-
C ISH AT THIS LEVEL. ARRAY LORR (MNEMONIC FOR LEFT OR RIGHT)
C TELLS WHETHER LEFT OR RIGHT INTERVAL AT EACH LEVEL.
C
2 ERROR=ERROR+DIFF/15.0
3 IF(LORR(LVL).EQ.0)GO TO 4
  SUM=PSUM(LVL)+SUM
  LVL=LVL-1

```

```

        IF(LVL.GT.1)GO TO 3
        ANS=SUM
        RETURN
C
C 'MOVE RIGHT'. RESTORE SAVED INFORMATION TO PROCESS RIGHT HALF
C INTERVAL.
C
4 PSUM(LVL)=SUM
  LORR(LVL)=1
  ALPHA=ALPHA+DA
  DA=DAT(LVL)
  FV(1)=F1T(LVL)
  FV(3)=F2T(LVL)
  FV(5)=F3T(LVL)
  AREST=ARESTT(LVL)
  EST=ESTT(LVL)
  EPS=EPST(LVL)
  GO TO 1
C
C ACCEPT 'POOR' VALUE. SET APPROPRIATE FLAGS.
C
5 IFLAG=2
  GO TO 2
6 IFLAG=3
  GO TO 2
  END
C

```

## 附 錄 二

### 「異丁烷裂解產率之單變數 COT 最適化」電腦程式

```
C
C ... OPERATING OPTIMIZATION ON ISOBUTANE CRACKER
C
C THIS PROGRAM IS USED TO MAXIMIZE YIELD OF LIGHT OLEFINS
C PRODUCED FROM ISOBUTANE CRACKING UNITS.
C
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  REAL*8 T(19),YC3(19),YC4(19)
  REAL*8 B3(19),C3(19),D3(19)
  REAL*8 B4(19),C4(19),D4(19)
  INTEGER KEY(19)
  REAL*8 UCOT(70),YC3H6(70),YC4H8(70),Y(70)
  OPEN (2, FILE='OPT.OUT')
  OPEN(7,FILE='COT2.DAT')
  N=19
  DO 1 I=1,N
1  READ(7,*) YC3(I),YC4(I),T(I)
  NM1=N-1
C
C ... OPTIMUM COT FOR PROPYLENE
C
  CALL SPLINE(N,T,YC3,B3,C3,D3)
  DO 2 I=1,NM1
  AY3=3.0*D3(I)
  BY3=2.0*C3(I)-6.0*D3(I)*T(I)
  CY3=B3(I)-2.0*C3(I)*T(I)+AY3*T(I)*T(I)
  DIS3=BY3*BY3-4.0*AY3*CY3
  IF(DIS3 .LT. 0.0) GOTO 2
  R1Y3=(-BY3+SQRT(DIS3))/(2.0*AY3)
  IF(R1Y3 .GE. T(I) .AND. R1Y3 .LE. T(I+1)) THEN
  COTC3=R1Y3
  write(*,*) I,R1Y3=',COTC3
  ENDIF
  R2Y3=(-BY3-SQRT(DIS3))/(2.0*AY3)
  IF(R2Y3 .GE. T(I) .AND. R2Y3 .LE. T(I+1)) THEN
  COTC3=R2Y3
  WRITE(*,*) I,R2Y3=',COTC3
  ENDIF
2  CONTINUE
  Y3=SEVAL(N,COTC3,T,YC3,B3,C3,D3)
  WRITE(2,20) Y3,COTC3
20 FORMAT(/' OUTPUT DATA .../'
& 5X,' OPTIMUM YIELD OF PROPYLENE =',F8.3,' WT%',
& 5X,' AT COT =',F8.2,' DEGREE K')
C
C ... OPTIMUM COT FOR I-BUTYLENE
C
  CALL SPLINE(N,T,YC4,B4,C4,D4)
  DO 3 I=1,NM1
  AY4=3.0*D4(I)
  BY4=2.0*C4(I)-6.0*D4(I)*T(I)
  CY4=B4(I)-2.0*C4(I)*T(I)+AY4*T(I)*T(I)
  DIS4=BY4*BY4-4.0*AY4*CY4
  IF(DIS4 .LT. 0.0) GOTO 3
  R1Y4=(-BY4+SQRT(DIS4))/(2.0*AY4)
  IF(R1Y4 .GE. T(I) .AND. R1Y4 .LE. T(I+1)) COTC4=R1Y4
  R2Y4=(-BY4-SQRT(DIS4))/(2.0*AY4)
  IF(R2Y4 .GE. T(I) .AND. R2Y4 .LE. T(I+1)) COTC4=R2Y4
```

```

3  CONTINUE
   Y4=SEVAL(N,COTC4,T,YC4,B4,C4,D4)
   WRITE(2,30) Y4,COTC4
30  FORMAT(/5X,' OPTIMUM YIELD OF I-BUTYLENE =',F8.3,' WT%',
&      /5X,' AT COT =',F8.2,' DEGREE K')

C
C  ... EVALUATE THE SPLINE INTERPOLATION
C
C  (1) MAXIMIZE C3H6+I-C4H8
C
   ICOT1=COTC4
   ICOT2=COTC3
   INTVL=ICOT2-ICOT1+1
   DO 5 I=1,INTVL
   UCOT(I)=ICOT1+(I-1)
   YC3H6(I)=SEVAL(N,UCOT(I),T,YC3,B3,C3,D3)
   YC4H8(I)=SEVAL(N,UCOT(I),T,YC4,B4,C4,D4)
   Y(I)=YC3H6(I)+YC4H8(I)
   KEY(I)=I
5  CONTINUE
   CALL SORT(INTVL,KEY,Y)
   WRITE (2,55)
55  FORMAT(/,' ***** MAXIMIZE C3H6 +I-C4H8 *****',/)
   WRITE(2,*) 'RANK  COT  TOTAL YIELD  YC3H6  YC4H8'
   DO 8 I=1,INTVL
   K=KEY(I)
   WRITE(2,60) I,UCOT(K),Y(I),YC3H6(K),YC4H8(K)
60  FORMAT(I4,F8.0,F10.3,4X,2F8.2)
8  CONTINUE
   END

C
C  SUBROUTINE SORT(N,KEY,Y)
C
C  ... THIS ROUTINE SORTS A YIELD ARRAY OF N ELEMENTS INTO
C  DESCENDING ORDER. NOTE THAT KEY AND Y ARE BOTH INPUT
C  AND OUTPUT PARAMETERS.
C
   REAL*8 Y(N)
   INTEGER KEY(N)
   DO 5 I=1,N-1
   DO 5 J=1,N-1
   IF (Y(J) .LT. Y(J+1)) THEN
       TEMP=Y(J)
       Y(J)=Y(J+1)
       Y(J+1)=TEMP
       ITEMP=KEY(J)
       KEY(J)=KEY(J+1)
       KEY(J+1)=ITEMP
   ENDIF
5  CONTINUE
   RETURN
   END

```